

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

U.E.R. – P.C.B.

THÈSE

PRÉSENTÉE A L'UNIVERSITÉ DE
NANCY I POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Jean DEMAISON

Ingénieur des Industries Chimiques
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

ÉTUDES THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA ROTATION INTERNE DE DEUX TOUPIES SYMÉTRIQUES : APPLICATION AU SPECTRE MICROONDE DU DIMÉTHYLALLÈNE

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 29 FÉVRIER 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J. BARRIOL,	Président
	H.D. RUDOLPH,	Invité
	R. WERTHEIMER,	Invité
	J. NÉEL,	Examineur
	J.L. RIVAIL,	Examineur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551928_0021

THÈSE

PRÉSENTÉE A L'UNIVERSITÉ DE
NANCY I POUR L'OBTENTION DU
GRADE DE
DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Jean DEMAISON

Ingénieur des Industries Chimiques
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

**ÉTUDES THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA
ROTATION INTERNE DE DEUX TOUPIES SYMÉTRIQUES :
APPLICATION AU SPECTRE MICROONDE DU
DIMÉTHYLALLÈNE**

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 29 FÉVRIER 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J.	BARRIOL,	Président
	H.D.	RUDOLPH,	Invité
	R.	WERTHEIMER,	Invité
	J.	NÉEL,	Examineur
	J.L.	RIVAIL,	Examineur

THE

UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1950

UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY



UNIVERSITY OF CHICAGO

UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1950

A mes parents

A Monsieur le Professeur J. BARRIOL

Hommage respectueux

A Monsieur le Professeur H.-D. RUDOLPH
en témoignage de notre reconnaissance

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Université de Nancy I dans le cadre de l'Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n°22 (laboratoire de Chimie Théorique) ainsi qu'au Physikalischen Institut der Universität à Freiburg I. Br.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur J. BARRIOL de nous avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir porté un intérêt constant à nos recherches. Qu'il soit assuré de notre attachement et de notre profonde gratitude.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur H.D. RUDOLPH de nous avoir ouvert si aimablement son laboratoire et d'avoir bien voulu nous initier au difficile problème de la rotation interne.

Monsieur le Professeur R. WERTHEIMER a accepté le parrainage de nos recherches et a bien voulu examiner notre thèse. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour le temps qu'il a bien voulu nous consacrer.

Nous remercions Messieurs les Professeurs J. NEEL et J.L. RIVAIL d'avoir bien voulu participer à notre jury.

Nous remercions tout particulièrement notre ami G. ROUSSY de nous avoir initié à la spectroscopie microonde et de s'être dépensé sans compter pour nous aider et nous encourager.

Nous accordons toute notre reconnaissance à l'équipe du Laboratoire et en particulier à nos amis A. BOUCHY, D. CANET et D. RINALDI, dont la collaboration sincère nous a été des plus précieuses.

Mesdames MAJERCSIK et SOMMAVILLA ont assuré la frappe de cette thèse. Qu'elles en soient remerciées.

Notre reconnaissance va également au Centre National de la Recherche Scientifique et au Deutscher Akademischer Austauschdienst pour l'aide financière dont nous avons disposé.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
A - HAMILTONIEN DE ROTATION-TORSION	3
- <i>Introduction</i>	
- <i>Notations</i>	
I - HAMILTONIEN DE LA MOLECULE	6
1 - <i>Partie cinétique</i>	
2 - <i>Partie potentielle</i>	
3 - <i>Hamiltonien total</i>	
II - CONSIDERATIONS DE SYMETRIE	9
1 - <i>Rappels sur la théorie des groupes</i>	
2 - <i>L'équation de torsion</i>	
3 - <i>Recherche du degré de dégénérescence des niveaux d'énergie et règles de sélection</i>	
4 - <i>Symétrie des fonctions d'onde approchées</i>	
III - CALCUL DE PERTURBATION : POSITION DU PROBLEME	20
1 - <i>Généralités</i>	
2 - <i>Calcul de perturbation dans le cas parti- culier de l'état fondamental de torsion</i>	
a) <i>diagonalisation par rapport à v</i>	
b) <i>diagonalisation par rapport à K</i>	
3 - <i>Calcul de perturbation dans le cas général</i>	
VI - APPLICATION A L'ANALYSE D'UN SPECTRE DE ROTA- TION DANS L'ETAT FONDAMENTAL DE TORSION	27
B - SPECTRE MICROONDE DU DIMETHYLALLENE ET SON INTERPRETATION	31
I - CONDITIONS EXPERIMENTALES	32
II - INTERPRETATION DU SPECTRE ET DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION	32
III - DETERMINATION DU MOMENT DIPOLAIRE	34

IV - ROTATION INTERNE	35
1 - <i>Examen préliminaire du spectre</i>	
2 - <i>Estimation de l'ordre du calcul de perturbation</i>	
3 - <i>Exploitation de la structure fine de rotation interne</i>	
a) optimisation au 2ème ordre	
b) optimisation au 4ème et au 6ème ordre	
4 - <i>Intensité des composantes d'un triplet</i>	
V - ETUDE DU DOUBLET K	49
VI - DISCUSSION DE LA STRUCTURE GEOMETRIQUE ET DE LA BARRIERE	54
VII - ETUDE DES ETATS EXCITES	55
CONCLUSION	59
ANNEXE I : LES FAMILLES DE RAIES	61
ANNEXE II : REGLES DE SELECTION ET INTENSITES DES TRANSITIONS CONNECTANT DES DOUBLETS K PERTURBES	65
ANNEXE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES ETATS EXCITES	69
BIBLIOGRAPHIE	78

ETUDES THEORIQUE ET EXPERIMENTALE
DE LA
ROTATION INTERNE DE DEUX TOUPIES SYMETRIQUES :
APPLICATION AU SPECTRE MICROONDE DU DIMETHYLALLENE

J. DEMAISON

INTRODUCTION

L'étude de la grandeur et de l'origine des forces s'opposant à la rotation libre a pris son essor depuis peu ⁽¹⁾ à ⁽⁶⁾. Les physico-chimistes ont en effet longtemps supposé que la rotation autour des liaisons simples était libre. Cette hypothèse leur était suggérée par l'impossibilité d'isoler des isomères de rotation. En fait un grand nombre de propriétés physiques et chimiques sont influencées par les barrières de potentiel ce qui permet, en principe, de les étudier par des techniques différentes. Mais les méthodes utilisables sont très élaborées et leur développement est en général récent. C'est ainsi que le cas particulièrement simple de l'éthane ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) n'a pu être complètement élucidé qu'en 1949 grâce aux progrès de la spectroscopie infra-rouge ⁽⁷⁾. Malgré ce succès l'étude de la rotation interne a continué à stagner car la spectroscopie infra-rouge restait d'un emploi restreint tant pour des raisons théoriques (complexité des calculs), qu'expérimentales (les transitions de torsion pure sont en infra-rouge lointain et elles sont peu intenses). Quant aux autres techniques de l'époque (mesures diélectriques et plus tard spectroscopie R.M.N.), leurs applications à ce domaine étaient et restent limitées ⁽¹⁾,⁽²⁾.

L'étude de la rotation interne ne s'est vraiment développée qu'avec l'apparition -tardive- de la spectroscopie microonde. C'est maintenant la technique la plus précise, et d'ailleurs la plus employée, pour les mesures de barrières ⁽⁴⁾ à ⁽⁸⁾ (c'est-à-dire des différents coefficients du développement en série de FOURIER de la fonction potentielle). Elle permet en outre de déterminer la structure des molécules, ce qui est nécessaire pour l'interprétation du potentiel. Les spectroscopistes microondes se sont toutefois contentés de molécules possédant un seul groupement mobile symétrique (méthyle). En raison de la complexité plus grande il existe encore peu de recherches sur les molécules ayant un groupement asymétrique ($-\text{NO}_2$, etc...) ⁽⁹⁾,⁽¹⁰⁾ ou deux groupements mobiles (deux méthyles) ⁽¹¹⁾.

Nous avons analysé le spectre microonde du diméthylallène en nous intéressant particulièrement aux phénomènes de rotation interne des deux méthyles. Cette molécule appartient à la famille importante des allènes ⁽¹²⁾ dont l'étude détaillée a été entreprise dans ce laboratoire ⁽¹³⁾,⁽¹⁴⁾.

Elle présente en outre l'avantage d'être comparable à l'isobutylène (¹⁵) et au diméthylcétène (¹⁶) dont la structure et la barrière de potentiel sont maintenant bien connues.

Dans une première partie nous exposons la théorie de la rotation interne en montrant que la théorie des groupes permet de simplifier l'écriture de l'opérateur d'Hamilton. Nous décrivons ensuite la méthode de résolution utilisée et dans la deuxième partie nous rapportons le spectre microonde observé du diméthylallène, son interprétation et le détail de son exploitation. Nous montrons en particulier que les termes du sixième ordre dans le développement en série de l'énergie ne sont pas négligeables bien que la plupart des auteurs se contentent de le limiter aux termes du deuxième ordre. Nous expliquons par ailleurs le comportement anormal de certaines raies. Enfin l'analyse des spectres de rotation de plusieurs états excités de torsion et de vibration nous permet de mettre en évidence une interaction de Coriolis du deuxième ordre.

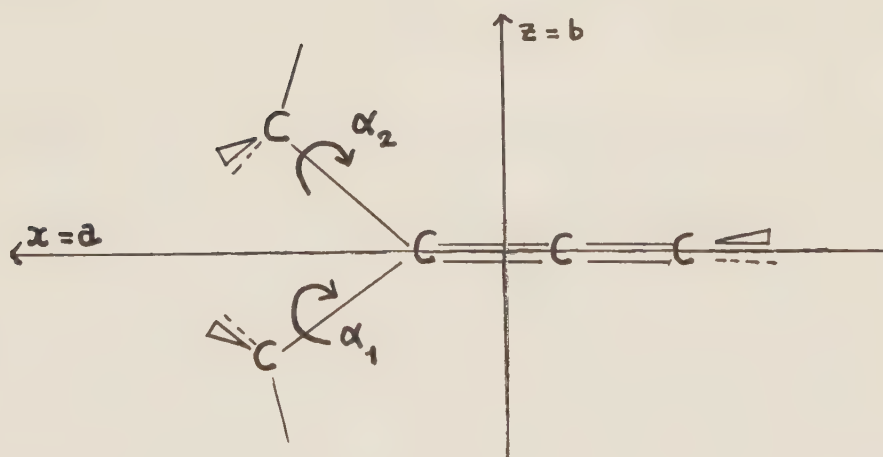


Fig 1 : Formule du diméthylallène

A - HAMILTONIEN DE ROTATION-TORSION

INTRODUCTION :

On peut étudier une molécule possédant n noyaux et m électrons en considérant un modèle mécanique à $3n+3m$ degrés de liberté. Toutefois la complexité d'un tel modèle croît très rapidement avec le nombre d'atomes et, pratiquement, on ne peut l'utiliser qu'après avoir fait un certain nombre d'approximations. BORN et OPPENHEIMER (¹⁷) ont montré qu'il est possible de "séparer" approximativement le mouvement des électrons de celui des noyaux, c'est-à-dire que le problème n'est plus qu'à $3n$ dimensions (les mouvements de rotation-vibration des molécules sont en général étudiés exclusivement dans l'état électronique fondamental). Le modèle se ramène alors à n noyaux dont le mouvement est régi par une énergie potentielle de déformation exprimée par rapport à la configuration d'équilibre. Les $3n$ degrés de liberté se répartissent en 3 degrés de liberté de translation également séparables, 3 degrés de liberté de rotation d'ensemble ("overall rotation"), τ degrés de liberté de rotation interne ("internal rotation") ou torsion et $3n-6-\tau$ degrés de liberté de vibrations. (Le cas des molécules linéaires est ici exclu car elles ne présentent pas d'intérêt du point de vue de la rotation interne).

KIRTMAN (¹⁸) et QUADE (¹⁹) ont proposé une formulation quanta-mécanique de ce problème pour le cas particulier $\tau=1$. Elle est difficilement utilisable car elle nécessite la détermination expérimentale d'un très grand nombre de paramètres, ce qui est, en pratique, rarement possible.

Pour simplifier encore le modèle on peut essayer de séparer les mouvements de vibration et de rotation. Ce modèle ne comporte plus que 3 degrés de liberté de rotation et τ degrés de liberté de torsion, et le potentiel prend alors la forme d'une hypersurface à τ dimensions. Il faut bien entendu vérifier que cette séparation est valable (²⁰). C'est en particulier le cas lorsque la distance des niveaux d'énergie de rotation et de torsion est très faible relativement à celle des niveaux d'énergie de vibration.

NOTATIONS :

g = x, y, z système d'axes fixés dans la molécule

I_g moments d'inertie principaux de la molécule

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad \text{Constantes de rotation}$$

$I_{\alpha_i} (i=1,2)$

moment d'inertie de la $i^{\text{ème}}$ toupie par rapport à son axe de symétrie

λ_{gi}

cosinus directeur de l'axe de la $i^{\text{ème}}$ toupie avec le $g^{\text{ème}}$ axe principal d'inertie

P_g

$g^{\text{ème}}$ composante du moment cinétique total

P_i

composante du moment cinétique total de la $i^{\text{ème}}$ toupie par rapport à son axe de rotation

$$P_i = \frac{P_g}{\lambda_{gi}} \frac{I_{\alpha_i}}{I_g} \lambda_{gi}$$

v_i

nombre quantique de torsion de la $i^{\text{ème}}$ toupie

σ_i

indice de symétrie des fonctions propres de torsion de la $i^{\text{ème}}$ toupie (0 ou ± 1)

α_i

angle de torsion de la $i^{\text{ème}}$ toupie

$$P_i = \frac{\pi}{4\pi} \frac{I_{\alpha_k} (1 - \frac{\lambda_{gk}^2}{g} I_{\alpha_k} / I_g)}{I_{\alpha_1} I_{\alpha_2} (1 - \frac{\lambda_{g1}^2}{g} I_{\alpha_1} / I_g) (1 - \frac{\lambda_{g2}^2}{g} I_{\alpha_2} / I_g) - (\frac{\lambda_{g1} \lambda_{g2}}{g} I_{\alpha_1} I_{\alpha_2} / I_g)^2}$$

avec $k = \begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases}$ pour $i = \begin{cases} 1 \\ 2 \end{cases}$

$$P_i = \frac{\pi}{4\pi} \frac{I_{\alpha_1} I_{\alpha_2} \frac{\lambda_{g1} \lambda_{g2}}{g} I_g}{I_{\alpha_1} I_{\alpha_2} (1 - \frac{\lambda_{g1}^2}{g} I_{\alpha_1} / I_g) (1 - \frac{\lambda_{g2}^2}{g} I_{\alpha_2} / I_g) - (\frac{\lambda_{g1} \lambda_{g2}}{g} I_{\alpha_1} I_{\alpha_2} / I_g)^2}$$

V_{3i}

amplitude du potentiel "ternaire" de la $i^{\text{ème}}$ toupie

$$s_i = \frac{4}{9} \frac{V_{3i}}{F_i}$$

potentiel réduit

I - HAMILTONIEN DE LA MOLECULE ⁽⁴⁾, ⁽¹¹⁾

1) Partie cinétique : Le modèle moléculaire choisi consiste en une carcasse asymétrique rigide (frame) à laquelle sont attachés deux rotateurs internes souvent appelés toupies (tops). La molécule peut alors effectuer un mouvement de rotation d'ensemble et les toupies peuvent avoir un mouvement de rotation gênée (oscillations de torsion avec effet tunnel) autour de leur axe de symétrie. La partie cinétique de l'hamiltonien s'écrit avec les notations définies précédemment :

$$\begin{aligned} H_{\text{cin}} &= H_R \\ &+ F_1 (p_1 - \mathcal{P}_1)^2 + F_2 (p_2 - \mathcal{P}_2)^2 \\ &+ F' \left\{ (p_1 - \mathcal{P}_1)(p_2 - \mathcal{P}_2) + (p_2 - \mathcal{P}_2)(p_1 - \mathcal{P}_1) \right\} \end{aligned} \quad (\text{éq. 1})$$

Le terme :

$$H_R = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 \quad (\text{éq. 2})$$

n'est autre que l'hamiltonien du rotateur rigide, sans rotation interne ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽²¹⁾, ⁽²²⁾, ⁽²³⁾.

Nous choisirons d'identifier les axes principaux d'inertie au système d'axes x, y, z fixé dans la molécule avec :

$$a \equiv x \qquad b \equiv z \qquad c \equiv y$$

(voir la figure 1).

2) Partie potentielle : L'énergie potentielle est déterminée par la position des atomes dans la molécule. Elle doit rester invariante lors des opérations de symétrie qui laissent la molécule invariante, et en particulier lors des rotations ternaires autour des axes de symétrie des groupes méthyles :

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = V(\alpha_1 + 2\pi/3, \alpha_2 + 2\pi/3)$$

On peut donc développer l'énergie potentielle en série de FOURIER par rapport aux deux variables α_1 et α_2 , suivant :

$$\begin{aligned}
V(\alpha_1, \alpha_2) = & \frac{1}{2} V_{31}(1-\cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2} V_{32}(1-\cos 3\alpha_2) \\
& + V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \quad (\text{éq. 3}) \\
& + V''_{12} \sin 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'''_{12} \cos 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \\
& + \dots
\end{aligned}$$

Les termes des 2e et 3e lignes expriment l'interaction entre les deux toupies. Il est possible de simplifier cette expression lorsque l'on tient compte des éléments de symétrie supplémentaires du diméthylallène ou des molécules semblables auxquelles nous restreignons cette étude, à savoir :

- l'existence d'un plan de symétrie contenant les axes de symétrie des deux toupies entraîne :

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = V(-\alpha_1, -\alpha_2) \quad (\text{éq. 4})$$

- la présence d'un plan de symétrie échangeant les deux toupies implique :

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = V(-\alpha_2, -\alpha_1) \quad (\text{éq. 5})$$

Ces deux opérations de symétrie engendrent le groupe C_{2v} . Mentionnons qu'il est inutile de considérer la dernière opération du groupe C_{2v} qui est la rotation binaire ; elle est la conséquence des deux opérations génératrices et n'apporte aucune simplification supplémentaire.

Compte-tenu des relations (éq. 4) et (éq. 5), le potentiel peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$V(\alpha_1, \alpha_2) = \frac{V_3}{2} \left\{ (1-\cos 3\alpha_1) + (1-\cos 3\alpha_2) \right\} \quad (\text{éq. 6})$$

$$+ V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2$$

3) Hamiltonien total : Les mêmes considérations de symétrie permettent de simplifier la partie cinétique de l'hamiltonien :

$$\lambda_{x_1} = \lambda_{x_2} = \lambda_x = \lambda_a$$

$$\lambda_{z_1} = -\lambda_{z_2} = \lambda_z = \lambda_b$$

$$\lambda_{y_1} = \lambda_{y_2} = 0$$

$$I_{\alpha_1} = I_{\alpha_2} = I_\alpha$$

$$F_1 = F_2 = F$$

En posant $\alpha = \frac{\lambda_a I_\alpha}{I_a}$ et $\beta = \frac{\lambda_b I_\alpha}{I_b}$ on peut écrire :

$$\mathcal{P}_1 = \alpha P_a + \beta P_b$$

$$\mathcal{P}_2 = \alpha P_b - \beta P_b$$

L'hamiltonien total est alors la somme des six termes suivants :

$$H_R = A P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 \quad (\text{éq. 7a})$$

$$H_{RT} = F(\mathcal{P}_1^2 + \mathcal{P}_2^2) - 2F(p_1 \mathcal{P}_1 + p_2 \mathcal{P}_2) \quad (\text{éq. 7b})$$

$$H_{\text{cin.TT}} = F' \left\{ (p_1 - \mathcal{P}_1)(p_2 - \mathcal{P}_2) + (p_2 - \mathcal{P}_2)(p_1 - \mathcal{P}_1) \right\} \quad (\text{éq. 7c})$$

$$H_{T_1} = F p_1^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_1) \quad (\text{éq. 7d})$$

$$H_{T_2} = F p_2^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_2) \quad (\text{éq. 7e})$$

$$H_{TT} = V_{12} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 + V'_{12} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \quad (\text{éq. 7f})$$

H_R est l'hamiltonien du rotateur rigide précédemment défini.
 H_{T_1} et H_{T_2} sont les hamiltoniens de torsion des deux toupies.
 Les trois autres termes sont des hamiltoniens de couplage :
 H_{RT} est l'hamiltonien de couplage rotation-torsion, H_{TT} est l'hamiltonien de couplage potentiel des mouvements de torsion des deux toupies et $H_{\text{cin.TT}}$ est le terme correspondant de couplage cinétique.

II - CONSIDERATIONS DE SYMETRIE

1) Rappels sur la théorie des groupes : Les considérations de symétrie précédentes nous ont permis de simplifier l'écriture de l'hamiltonien. La recherche des valeurs propres de cet hamiltonien est également simplifiée lorsque l'on tient compte des symétries du système. Cela permet en outre de classer les fonctions propres suivant leur type de symétrie et d'établir les règles de sélection. La théorie des groupes est traitée dans de nombreux ouvrages ⁽²⁴⁾, ⁽²⁵⁾, ⁽²⁶⁾, toutefois nous rappèlerons très brièvement quelques propriétés essentielles des groupes de symétrie.

En premier lieu, on peut observer qu'il suffit, pour caractériser un groupe (G), de prendre en considération ses éléments générateurs, dont les combinaisons permettent d'engendrer tous les autres. Ces éléments peuvent être soit des opérations de première espèce qui conservent l'orientation d'un trièdre, soit des opérations de seconde espèce qui l'inversent. Le produit de deux opérations de première espèce est encore de ce même type, de sorte que leur ensemble constitue un sous-groupe (G₁) de (G). Les éléments de (G₁) sont nécessairement des rotations autour d'axes concourants. Une rotation de $2\pi/n$ autour d'un certain axe, dit axe de symétrie d'ordre n (ou axe n-aire) se note C_n.

Le nombre des éléments de seconde espèce -s'il en existe- est égal à celui des éléments de (G₁) et on les obtient tous en adjoignant l'un d'entre eux, choisi arbitrairement, au sous-groupe (G₁). Cet élément de seconde espèce adjoint peut-être une réflexion dans un plan de symétrie. Cette opération est notée $\hat{\sigma}$.

Les représentations irréductibles d'un groupe jouent un rôle fondamental dans les applications de la théorie des groupes à la mécanique quantique. Soit en effet un hamiltonien H ayant pour valeurs propres E_α (α=1,n) :

$$H \psi_{\alpha} = E_{\alpha} \psi_{\alpha}$$

Faisons agir sur H une opération R du groupe de symétrie (G) auquel appartient H :

$$R H \psi_{\alpha} = R E_{\alpha} \psi_{\alpha}$$

or R commute avec H :

$$H R \psi_{\alpha} = E_{\alpha} R \psi_{\alpha}$$

c'est-à-dire que si ψ_α est une fonction propre de H, $R \psi_\alpha$ est également une fonction propre correspondant à la même valeur propre.

Si E_α est dégénérée d'ordre f :

$$R \psi_{\alpha_i} = \sum_{s=1}^f r_{s_i} \psi_{\alpha_s} \quad i = 1, \dots, f$$

Les r_{s_i} forment une matrice de transformation dans l'espace des vecteurs propres correspondant à E_α . On peut voir que ces matrices sont les éléments d'un groupe^a qui a même structure (c'est-à-dire homomorphe) que le groupe de symétrie (G). L'ensemble des matrices correspondant aux différentes opérations de (G) réalise une représentation de dimension f du groupe (G). Les fonctions propres ψ_{α_s} constituent une base pour cette représentation. Lorsque la représentation est irréductible, sa dimension impose le degré de dégénérescence essentielle. Dans le cas d'une représentation réductible, la dégénérescence est dite accidentelle et se trouve liée à une forme particulière de l'énergie potentielle.

Autrement dit à chaque niveau d'énergie du système correspond une représentation irréductible de son groupe de symétrie, représentation qui caractérise toutes les propriétés de symétrie de l'état considéré.

Avant de passer à l'étude de l'hamiltonien complet, il est intéressant de considérer séparément les différentes parties de cet hamiltonien.

Le premier terme H_R (éq. 2) est l'hamiltonien du rotateur asymétrique rigide dont l'étude est classique ⁽⁵⁾, ⁽⁶⁾, ⁽²¹⁾, ⁽²²⁾, ⁽²³⁾. Nous noterons uniquement que ses fonctions propres forment une base pour les représentations irréductibles du groupe D_2 .

2) L'équation de torsion : ⁽⁴⁾, ⁽⁶⁾, ⁽²⁷⁾, ⁽²⁸⁾
L'hamiltonien (éq. 7) comprend deux termes de la forme :

$$H_{T_i} = F p_i^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_i) ; i = 1, 2 \quad (\text{éq. 8})$$

Les fonctions propres des opérateurs H_{T_1} et H_{T_2} se calculent bien évidemment de manière identique.

Pour chacun d'eux, les fonctions propres $U(\alpha)$ et les valeurs propres E sont déterminées à partir de l'équation différentielle :

$$\left[-F \frac{d^2}{d\alpha^2} + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) \right] U(\alpha) = E U(\alpha) \quad (\text{éq. 9})$$

que l'on reconnaît équivalente à l'équation différentielle de MATHIEU :

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2} + s \cos^2 x \right] y(x) = by(x) \quad (\text{éq. 10})$$

lorsque l'on fait le changement de variables :

$$s = \frac{4V_3}{9F} \quad b = \frac{4E}{9F}$$

$$2x = 3\alpha + \pi \quad y = U \left[(3\alpha + \pi)/2 \right]$$

La forme mathématique des solutions périodiques en α est bien connue ainsi que leur développement en série de FOURIER :

$$\phi(\alpha) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} B_k e^{ik\alpha} \quad (\text{éq. 11})$$

k étant un entier à priori quelconque.

La classification des niveaux peut être entreprise d'un double point de vue. En premier lieu, les niveaux peuvent être répertoriés au moyen des représentations irréductibles du groupe C_{3v} dont les opérations laissent H_T invariant et qui sont au nombre de 3 : A_1 , A_2 , E (tableau I). Une autre classification est possible, cette fois d'origine dynamique, en considérant que les niveaux d'énergie sont des fonctions continues du paramètre s qui doivent tendre pour des valeurs suffisamment élevées vers des niveaux de l'oscillateur harmonique correspondant à l'une des 3 cuves de potentiel (fig. 2).

Il devient de ce fait possible d'attribuer à chaque niveau un caractère $\xi = \pm 1$ définissant la parité de l'oscillateur harmonique limite, donc son comportement dans la réflexion $\hat{\sigma}$ sur le plan de symétrie passant par la position d'équilibre. Une corrélation peut être établie entre les 2 notations (A_1 , A_2 , E) d'une part, ξ de l'autre en réduisant la

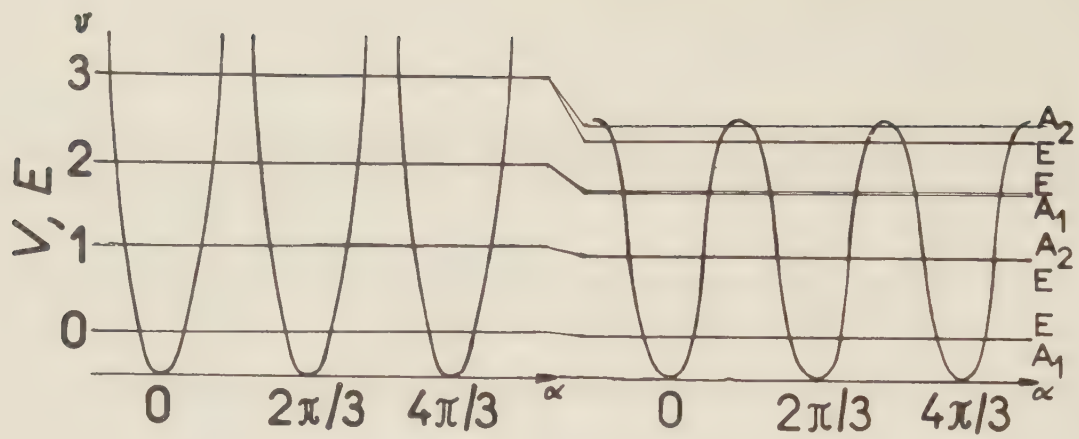


Fig. 2 : Niveaux d'energies de trois oscillateurs harmoniques identiques et d'un rotateur interne de symétrie C_{3v} .

représentation $\{\theta\}$ définie par les 3 fonctions $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ de l'oscillateur harmonique respectivement dans les puits 1,2,3 ce qui conduit au résultat suivant : tableau I.

C_{3v}	(1) E	(2) C_3	(3) L	ξ pair	ξ impair
A_1	1	1	1	1	0
A_2	1	1	-1	0	1
E	2	-1	0	1	1
$\{\theta\}$ ξ pair	3	0	1		
$\{\theta\}$ ξ impair	3	0	-1		

Tableau I

En conclusion nous avons la classification possible des niveaux $(A_1)_1, (A_2)_{-1}, E_1$ et E_{-1} en précisant pour chaque type la parité de l'oscillateur harmonique limite.

En prenant pour base les fonctions propres

$$\frac{2\pi i \sigma}{3}$$

du groupe C_3 qui appartiennent à l'une des valeurs propres $e^{\frac{2\pi i \sigma}{3}}$ ($\sigma = 0, 1, -1$) nous pouvons écrire immédiatement les lois de transformation des fonctions de base sous l'action des opérations génératrices C_3 et $\hat{\sigma}$, compte-tenu de $\hat{\sigma} C_3 \hat{\sigma} = C_3^{-1}$:

$$(A_1)_1 \quad C_3 U_{v,0} = U_{v,0}; \quad \hat{\sigma} U_{v,0} = U_{v,0}$$

(v pair)
 $\sigma = 0$

$$(A_2)_{-1} \quad C_3 U_{v,0} = U_{v,0}; \quad \hat{\sigma} U_{v,0} = -U_{v,0} \quad (\text{éq. 12})$$

(v impair)
 $\sigma = 0$

$$E_\xi \quad C_3 U_{v,1} = \omega U_{v,1}; \quad \hat{\sigma} U_{v,1} = U_{v,-1}$$

($\sigma = \pm 1$) $C_3 U_{v,-1} = \omega^\times U_{v,-1}; \quad \hat{\sigma} U_{v,-1} = U_{v,1}$

$$\text{avec } \omega = e^{\frac{2\pi i}{3}}$$

v est le nombre quantique de torsion dans le cas limite d'oscillations harmoniques.

Notons enfin que les éléments de matrice croisés sur des niveaux de type différent sont nécessairement nuls.

Les différentes fonctions de base ainsi introduites sont représentables par des séries de FOURIER, les conditions ci-dessus entraînant des relations évidentes entre les coefficients. On obtient :

$$(A_1)_1 \quad U_{v,0} = \sum_k A_{k,0}^v e^{i3k\alpha} \quad \text{avec } A_{k,0}^v = A_{-k,0}^v$$

$$(A_2)_{-1} \quad U_{v,0} = \sum_k A_{k,0}^v e^{i3k\alpha} \quad \text{avec } A_{k,0}^v = -A_{-k,0}^v$$

$$E_\xi \quad U_{v,1} = \sum_k A_{k,1}^v e^{i(3k+1)\alpha} \quad \text{avec } A_{k,1}^v = A_{-k,-1}^v$$

$$U_{v,-1} = \sum_k A_{k,-1}^v e^{i(3k-1)\alpha}$$

(éq. 13)

3) Recherche du degré de dégénérescence des niveaux d'énergie et règles de sélection : (29), (30)

Après avoir considéré les symétries des opérateurs non perturbés H_R et H_T intéressons nous maintenant aux propriétés de symétrie de l'hamiltonien total (éq. 7). L'hamiltonien de rotation-torsion est invariant lors des opérations de symétrie suivantes :

$$C_{2x} : \theta \rightarrow \pi - \theta ; \phi \rightarrow \phi + \pi ; \chi \rightarrow -\chi ; \alpha_1 \rightarrow \alpha_2 ; \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$$

$$(P_x \rightarrow P_x ; P_y \rightarrow -P_y ; P_z \rightarrow -P_z ; p_1 \rightarrow p_2 ; p_2 \rightarrow p_1)$$

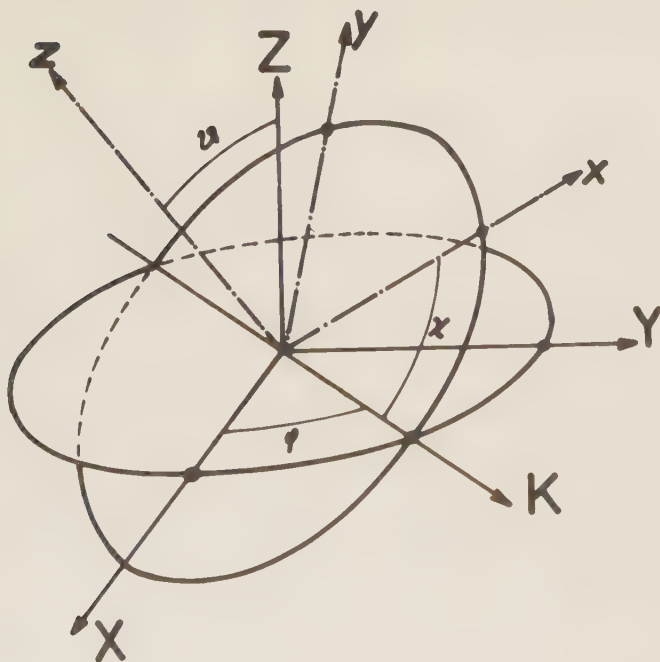
$$C_{2y} : \theta \rightarrow \pi - \theta ; \phi \rightarrow \phi + \pi ; \chi \rightarrow \pi - \chi ; \alpha_1 \rightarrow -\alpha_1 ; \alpha_2 \rightarrow -\alpha_2$$

$$(P_x \rightarrow -P_x ; P_y \rightarrow P_y ; P_z \rightarrow -P_z ; p_1 \rightarrow -p_1 ; p_2 \rightarrow -p_2)$$

$$C_{31} : \theta \rightarrow \theta ; \phi \rightarrow \phi ; \chi \rightarrow \chi ; \alpha_1 \rightarrow \alpha_1 + \frac{2\pi}{3} ; \alpha_2 \rightarrow \alpha_2$$

$$(P_x \rightarrow P_x ; P_y \rightarrow P_y ; P_z \rightarrow P_z ; p_1 \rightarrow p_1 ; p_2 \rightarrow p_2)$$

Rappelons que l'opération C_{31} qui s'applique uniquement au groupement méthyle 1 est une rotation de $\frac{2\pi}{3}$ autour de son axe de symétrie ternaire et que θ, ϕ, χ sont les angles d'EULER. Ces angles définissent l'orientation des axes x, y, z du système de coordonnées mobile relativement au système fixe X, Y, Z (fig. 3).



La direction de la ligne K est définie de manière que Z soit amené en coïncidence avec z lors d'une rotation positive

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

Fig. 3 : ANGLES D'EULER

Les trois opérations indépendantes C_{2x} , C_{2y} et C_{31} engendrent un groupe appelé I dont nous allons voir qu'il comporte 36 éléments. Remarquons que ce groupe qui laisse invariant H ne laisse pas pour autant la molécule inchangée, qui n'admet pas par exemple C_{2y} . Les opérations génératrices du groupe I laissent invariant l'espace à quatre dimensions défini par :

$$\xi_1 = e^{i\alpha_1} ; \eta_1 = e^{-i\alpha_1} ; \xi_2 = e^{i\alpha_2} ; \eta_2 = e^{-i\alpha_2}$$

$$C_{2x} = \xi_1 \rightarrow \xi_2 ; \xi_2 \rightarrow \xi_1 ; \eta_1 \rightarrow \eta_2 ; \eta_2 \rightarrow \eta_1$$

$$C_{2y} = \xi_1 \rightarrow \eta_1 ; \xi_2 \rightarrow \eta_2 ; \eta_1 \rightarrow \xi_1 ; \eta_2 \rightarrow \xi_2$$

$$C_{31} = \xi_1 \rightarrow \omega \xi_1 ; \xi_2 \rightarrow \xi_2 ; \eta_1 \rightarrow \omega^2 \eta_1 ; \eta_2 \rightarrow \eta_2$$

Notons que ces 3 transformations n'ont pas de vecteur propre commun, c'est-à-dire que la représentation 4 dimensionnelle envisagée est irréductible.

L'étude du groupe I est simplifiée du fait qu'il peut être considéré comme produit direct de 2 groupes d'ordre 6, ce que l'on peut voir en introduisant les variables symétriques β et γ définies par :

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2, \quad \gamma = \alpha_1 - \alpha_2$$

ce qui conduit à poser :

$$e^{i\frac{\beta}{2}} = u_1 ; e^{-i\frac{\beta}{2}} = v_1 ; e^{i\frac{\gamma}{2}} = u_2 ; e^{-i\frac{\gamma}{2}} = v_2$$

$$\text{d'où} \quad \xi_1 = u_1 u_2 ; \eta_1 = v_1 v_2 ; \xi_2 = u_1 v_2 ; \eta_2 = v_1 u_2$$

on peut vérifier alors que les transformations définissant les opérations génératrices de I (C_{2x} , C_{2y} , C_{31}) peuvent être engendrées au moyen de transformations portant d'une part sur le couple u_1 , v_1 et de l'autre u_2 , v_2 . Nous obtenons ainsi la correspondance :

$$C_{2x} : (u'_1 = u_1, v'_1 = v_1) ; (u'_2 = v_2, v'_2 = u_2)$$

$$C_{2y} : (u'_1 = v_1 ; v'_1 = u_1) ; (u'_2 = v_2, v'_2 = u_2)$$

$$C_{31} : (u'_1 = \omega^2 u_1, v'_1 = \omega v_1) ; (u'_2 = \omega^2 u_2, v'_2 = \omega v_2)$$

Considérons tout d'abord les transformations dans l'espace u_1, v_1 . Elles engendrent un groupe isomorphe de C_{3v} dont la table des caractères est donnée ci-contre (tableau II) :

	E	L, M, N	Λ_1, Λ_2
A_1	1	1	1
A_2	1	-1	1
E	2	0	-1

Tableau II

avec la loi de correspondance :

$$\begin{array}{c|ccc}
 I & E, C_{2x} & C_{2y} & C_{3_1} \\
 C_{3v} & \begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ E \end{array} & L & \Lambda_1
 \end{array}$$

Les transformations dans l'espace u_2, v_2 forment également un groupe isomorphe de C_{3v} , mais avec une correspondance différente :

$$\begin{array}{c|ccc}
 I & E & C_{2x}, C_{2y} & C_{3_1} \\
 C_{3v} & E & \begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ L \end{array} & \Lambda_1
 \end{array}$$

Il devient donc nécessaire de distinguer ces deux groupes qui seront notés suivant MYERS et WILSON (²⁹) respectivement C_{3v}^- et C_{3v}^+ . Nous pouvons de la sorte écrire :

$$I = C_{3v}^- \times C_{3v}^+$$

avec pour expression des opérations génératrices :

$$\begin{aligned}
 C_{2x} &= E^- \cdot L^+ \\
 C_{2y} &= L^- \cdot L^+ \\
 C_{3_1} &= \Lambda_1^- \cdot \Lambda_1^+
 \end{aligned}$$

ce qui permet de déduire aisément la table complète du groupe qui comporte ainsi $6^2=36$ éléments distincts.

Les 9 représentations irréductibles sont :

$$(A_1, A_2, E)^- . (A_1, A_2, E)^+$$

Il est donc possible d'avoir des niveaux d'énergie simples (types A_1A_1 , A_1A_2 , A_2A_1 et A_2A_2), des niveaux d'énergie doublement dégénérés (types A_1E , A_2E , EA_1 et EA_2) ainsi que des niveaux quadruplement dégénérés (type EE) et cela même lorsque l'on peut donner une solution rigoureusement exacte de l'hamiltonien.

Le moment dipolaire est disposé suivant Ox . Il définit une représentation du groupe. On a :

$$C_{2x} \vec{O}_x = E^- . L^+ \vec{O}_x = + \vec{O}_x$$

$$C_{2y} \vec{O}_x = L^- . L^+ \vec{O}_x = - \vec{O}_x$$

$$C_{31} \vec{O}_x = \Lambda_1^- . \Lambda_1^+ \vec{O}_x = \vec{O}_x$$

Cette représentation unidimensionnelle correspond à A_1A_2 .

Les transitions dipolaires électriques permises sont donc :

$$A_1A_1 \leftrightarrow A_1A_2 \quad A_2E \leftrightarrow A_2E$$

$$A_2A_1 \leftrightarrow A_2A_2 \quad EA_1 \leftrightarrow EA_2$$

$$A_1E \leftrightarrow A_1E \quad EE \leftrightarrow EE$$

Par exemple la transition $A_2^- A_1^+ \leftrightarrow A_2^- A_2^+$ est permise du fait que le produit des fonctions d'onde définit la représentation $(A_2^- A_2^-) . (A_1^+ A_2^+) = A_1^- . A_2^+$ correspondant à Ox (cf. tableau V).

4) Symétrie des fonctions d'onde approchées : Grâce à la théorie des groupes nous connaissons maintenant le degré de dégénérescence des niveaux d'énergie, ainsi que les règles de sélection. Il ne reste plus, en principe, qu'à rechercher les valeurs propres de l'hamiltonien. Malheureusement une solution exacte n'est pratiquement pas possible car elle conduit à diagonaliser des matrices de dimensions infinies. Toutefois si l'on néglige les termes de couplage rotation-torsion (top frame coupling) H_{RT} et torsion-torsion (top top coupling)

H_{TT} , l'hamiltonien est séparable en un terme de rotation pure $H_R(\phi, \theta, \chi)$ et deux termes de torsion pure : $H_{T_1}(\alpha_1) + H_{T_2}(\alpha_2)$. Cette séparation de l'hamiltonien a pour conséquence la représentation des fonctions d'onde comme produits des fonctions d'onde des hamiltoniens partiels. Nous pouvons alors tenir compte des termes de couplage par un calcul de perturbation en prenant comme fonction de départ le produit des fonctions propres du rotateur asymétrique rigide par les fonctions de torsion de chacune des deux toupies.

Cette résolution de l'hamiltonien dérive de la méthode P.A.M. (Principal Axis Method) développée au "Mallinckrodt Chemical Laboratory" d'Harvard par E.B. WILSON et Coll. Lorsque les termes de couplages sont importants il est préférable d'utiliser la méthode de WOODS dérivée de la méthode I.A.M. (Internal Axis Method) (³¹).

Le groupe D_2 auquel appartiennent les fonctions du rotateur asymétrique rigide (⁵), (²³) est un sous groupe de I avec les corrélations suivantes entre les représentations irréductibles :

I	$A_1 A_1$	$A_1 A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_1$
D_2	A	B_x	B_y	B_z

Tableau III

Les fonctions de torsion d'une toupie appartiennent séparément au groupe C_{3v} . Toutefois suivant que le nombre quantique de torsion v est pair ($e = \text{even}$) ou impair ($o = \text{odd}$), les représentations irréductibles qui interviennent sont respectivement $A_1 + E$ ou $A_2 + E$ (A.II § 2). Les types de symétrie possibles pour le produit des fonctions de torsion des 2 toupies sont rassemblés tableau IV.

v_1	v_2	types
e	e	$A_1 A_1 + A_1 E + E A_1 + E E$
o	o	$A_2 A_2 + A_2 E + E A_2 + E E$
e	o	$A_1 A_2 + A_1 E + E A_2 + E E$
o	e	$A_2 A_1 + A_2 E + E A_1 + E E$

Tableau IV

	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$

Tableau V

Les types de symétrie des fonctions d'ondes approchées totales (tableau VI) s'obtiennent aisément à partir du tableau de corrélation des représentations des groupes D_2 et I (tableau III) et des propriétés de multiplication des représentations du groupe C_{3v} (tableau V).

		Fonctions propres du rotateur asymétrique rigide			
		$A(A_1 A_1)$	$B_x(A_1 A_2)$	$B_z(A_2 A_1)$	$B_y(A_2 A_2)$
Produit des fonctions de torsion	$A_1 A_1$	$A_1 A_1$	$A_1 A_2$	$A_2 A_1$	$A_2 A_2$
	$A_1 A_2$	$A_1 A_2$	$A_1 A_1$	$A_2 A_2$	$A_2 A_1$
	$A_1 E$	$A_1 E$	$A_1 E$	$A_2 E$	$A_2 E$
	$A_2 A_1$	$A_2 A_1$	$A_2 A_2$	$A_1 A_1$	$A_1 A_2$
	$A_2 A_2$	$A_2 A_2$	$A_2 A_1$	$A_1 A_2$	$A_1 A_1$
	$A_2 E$	$A_2 E$	$A_2 E$	$A_1 E$	$A_1 E$
	$E A_1$	$E A_1$	$E A_2$	$E A_1$	$E A_2$
	$E A_2$	$E A_2$	$E A_1$	$E A_2$	$E A_1$
	$E E$	$E E$	$E E$	$E E$	$E E$

Tableau VI

La théorie des groupes permet également d'obtenir les règles de sélection valables pour des transitions du rotateur rigide (2^3) , (3^2) . Dans le cas de transitions μ_a on a :

$$A \leftrightarrow B_x \quad \text{et} \quad B_z \leftrightarrow B_y$$

(ce qui est équivalent à $\Delta K_- = 0, \pm 2, \pm 4 \dots$ et $\Delta K_+ = \pm 1, \pm 3 \dots$) Compte-tenu des règles de sélection dérivées précédemment pour l'hamiltonien total, l'examen du tableau VI montre que les règles de sélection du rotateur rigide restent valables, mais qu'il apparaît en outre d'autres transitions appelées transitions interdites- entre certains niveaux dégénérés. Par exemple :

$$\begin{array}{l}
 A \times E A_1 = E A_1 \longleftrightarrow E A_2 = E A_1 \times B_x \\
 B_z \times E A_1 = E A_1 \longleftrightarrow E A_2 = E A_1 \times B_y
 \end{array}$$

Les transitions interdites sont représentées en pointillés.

Il apparaît également que la règle de sélection $\Delta\sigma = 0$ établie lors de l'étude de l'équation de torsion reste rigoureuse (elle devient bien entendu $\Delta\sigma_1=0$; $\Delta\sigma_2=0$).

Les règles de sélection précédentes, bien qu'établies pour l'hamiltonien non perturbé $H_0 = H_R + H_{T_1} + H_{T_2}$, restent valables pour l'hamiltonien complet. En effet, lorsque l'on introduit les termes d'interaction H_{RT} et H_{TT} seule la position des niveaux d'énergie varie ; leur nombre et leur symétrie ne changent pas. Cela résulte du fait que les fonctions propres de H_0 n'ont pas été réduites à l'aide du groupe de symétrie $D_2 \times III$ (²⁹) auquel appartient H_0 , mais à l'aide du groupe I qui est celui de l'hamiltonien total.

III - CALCUL DE PERTURBATION ; POSITION DU PROBLEME

1) Généralités : l'interaction entre les deux toupies se traduit par deux termes de couplage (éq. 7):

1. Un terme de couplage "cinétique" dont F' caractérise l'amplitude et qui ne fournit aucune information nouvelle car il est complètement déterminé à partir de la structure (éq. 7c).

2. Un terme de couplage "potentiel" par l'intermédiaire des coefficients V_{12} et V'_{12} (éq. 7f).

Ces termes n'existent évidemment pas lorsque la molécule étudiée ne comporte qu'une seule toupie. Toutefois un calcul de perturbation semblable à celui développé à propos du problème à une seule toupie (³³) permet de traiter aussi bien les termes d'interaction torsion-rotation d'ensemble (éq. 7b) que les termes d'interaction entre les deux toupies (éq. 7c et éq. 7f). Le calcul complet conduit aux conclusions suivantes (³⁴) :

- La contribution du couplage cinétique se calcule aisément, et elle s'avère en général négligeable pour l'état fondamental de torsion.

- La détermination séparée de V_3 , V_{12} et V'_{12} nécessite

que les spectres de rotation des états excités de torsion soient également analysés, en effet V'_{12} n'a aucune influence sur l'état fondamental et l'interprétation de ce seul état fondamental de torsion permet d'obtenir uniquement la valeur du potentiel effectif V_3^* qui est une combinaison de V_3 et V_{12} . HOYLAND (³⁵) a prévu (calcul d'orbitales moléculaires) que V_{12} et V'_{12} sont petits devant V_3 et que $V_{12} \approx -V'_{12}$. Une étude infra-rouge (³⁶) a confirmé récemment ces résultats théoriques. Le fait que les termes croisés sont petits se justifie physiquement car la distance entre les deux toupies est le plus souvent suffisamment grande pour éviter les interactions directes telles que les effets stériques.

Donc l'étude de l'état fondamental de torsion se fera d'abord en négligeant l'interaction entre les deux toupies ($F' = V'_{12} = V_{12} = 0$). On obtient alors le potentiel effectif V_3^* qui ne diffère que de quelques pour cent de V_3 . Ensuite, s'il est possible de mesurer les états excités de torsion, on détermine séparément V_3 , V_{12} et V'_{12} .

Nous exposerons donc d'abord un calcul de perturbation qui néglige H_{TT} et qui aboutit à une formule relativement simple permettant d'interpréter facilement l'état fondamental de torsion. Ensuite nous décrirons un procédé de calcul plus général ne négligeant aucun terme mais d'un emploi beaucoup plus difficile.

2) Calcul de perturbation dans le cas particulier de l'état fondamental de torsion : (⁵), (³⁷). Lorsque l'on néglige les termes d'interaction entre les deux toupies, l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H &= A P_x^2 + B P_z^2 + C P_y^2 & (H_R) \\
 &+ F p_1^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_1) & (H_{T_1}) \\
 &+ F p_2^2 + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha_2) & (H_{T_2}) \\
 &+ F (\mathcal{P}_1^2 + \mathcal{P}_2^2) - 2F (p_1 \mathcal{P}_1 + p_2 \mathcal{P}_2) & (H_{RT})
 \end{aligned}
 \tag{éq. 14}$$

Comme nous l'avons déjà dit, on traite H_{RT} par un calcul de perturbation en prenant comme fonctions de départ le produit :

$$S_{JK\gamma M}(\phi, \theta, \chi) U_{v_1 \sigma_1}(\alpha_1) U_{v_2 \sigma_2}(\alpha_2) \tag{éq. 15}$$

des fonctions de WANG⁺ par les fonctions de torsion⁺⁺ des deux toupies. Les éléments de matrice de l'hamiltonien se calculent dans la base $|JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2\rangle$. J et v varient de zéro à l'infini : la matrice qui représente l'hamiltonien dans cette base est de dimensions infinies. Il est possible de la factoriser à l'aide des considérations suivantes :

- en premier lieu on peut remarquer que les seuls termes dépendant de J dans l'hamiltonien sont les composantes P_g du moment cinétique. Or :

$$\langle JKM | P_g | J'K'M' \rangle = 0 \text{ si } J \neq J'$$

Donc la matrice énergie se factorise en un nombre infini de sous-matrices, une pour chaque valeur de J.

- il faut ensuite noter que les éléments :

$$\langle JKM v_1 \sigma_1 v_2 \sigma_2 | H | J'K'M' v_1' \sigma_1' v_2' \sigma_2' \rangle$$

sont nuls si $\sigma_1' \neq \sigma_1$ et $\sigma_2' \neq \sigma_2$ comme nous l'avons déjà signalé lors de l'étude de l'équation de torsion. Chaque sous-matrice de J donné est alors factorisable en quatre sous-matrices correspondant aux quatre types de symétrie possibles pour l'état fondamental de torsion. Ces types de symétrie sont dénommés à partir des types de symétrie des fonctions de torsion $Uv_1 \sigma_1 Uv_2 \sigma_2$ et non pas à partir des types de symétrie des fonctions complètes non perturbées :

$$\begin{array}{ll} A_1 A_1 & \sigma_1 \sigma_2 = 0 \ 0 \\ E E & \sigma_1 \sigma_2 = \begin{cases} \pm 1 & 0 \\ 0 & \pm 1 \end{cases} \end{array} \quad \begin{array}{ll} A_1 E & \sigma_1 \sigma_2 = \pm 1 \ \pm 1 \\ E A_1 & \sigma_1 \sigma_2 = \pm 1 \ \mp 1 \end{array}$$

Donc du fait de la rotation interne, chaque niveau d'énergie de rotation est décomposé en un quadruplet, et il en est de même pour les transitions puisque $\Delta\sigma = 0$ reste une règle de sélection rigoureuse.

+) Il n'existe pas d'expression analytique des fonctions propres du rotateur asymétrique rigide ; on prend à la place les fonctions de WANG qui sont obtenues par symétrisation des fonctions propres du rotateur symétrique par rapport au groupe D_2 du rotateur asymétrique.

++) Lorsque le potentiel V_3 est faible, il est préférable de remplacer les fonctions propres de torsion par les fonctions propres du rotateur libre. V_3 est alors un terme de perturbation.

$v_1' v_2'$		o o		o 1		1 o		
v_1	v_2	K'						
		K	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$	$+J$	$-J$
oo		$+J$	$E_0 \sigma_1 + E_0 \sigma_2$ $+ H_R$ $+ H_{RT}$		H_{RT}		H_{RT}	
		$-J$						
ol		$+J$		$E_0 \sigma_1 + E_1 \sigma_2$ $+ H_R$ $+ H_{RT}$		H_{RT}		
		$-J$	H_{RT}					
lo		$+J$				$E_1 \sigma_1 + E_0 \sigma_2$ $+ H_R$ $+ H_{RT}$		
		$-J$	H_{RT}	H_{RT}				

Figure 4 : Forme de l'hamiltonien avant la transformation de VAN VLECK.

Le rôle de cette transformation est de rendre l'influence des blocs non diagonaux négligeable jusqu'à un certain ordre, c'est-à-dire de diagonaliser approximativement l'hamiltonien par rapport à $v_1 v_2$.

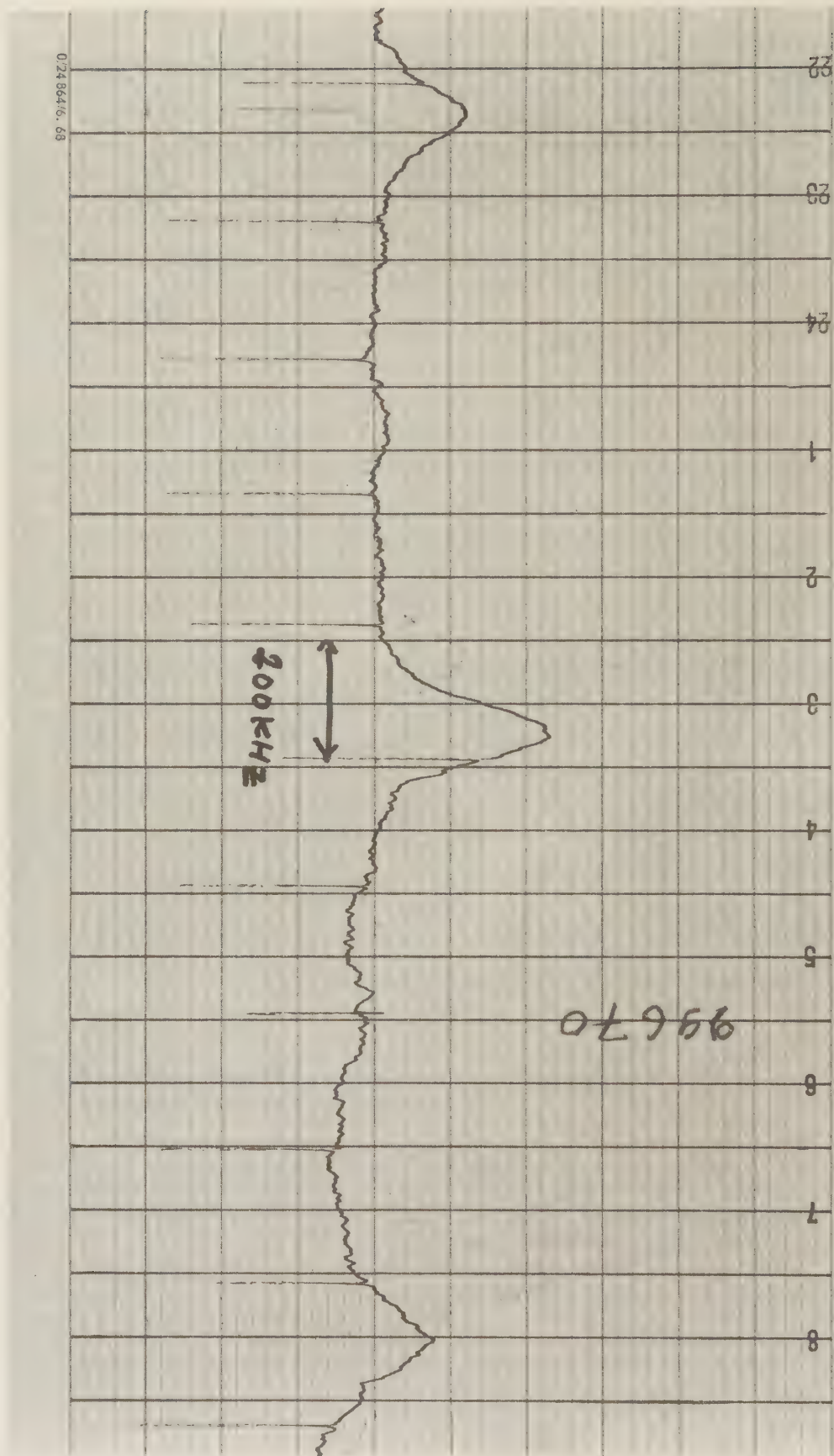


Fig 5 : Triplet de la transition $34_{10,24}$ — $34_{10,25}$ du diméthylallène

- Enfin, M étant un bon nombre quantique, l'hamiltonien est diagonal en M , on peut donc poser $M = M'$.

En résumé, les sous-matrices résultantes ont des éléments du type :

$$\langle JKM \ v_1 \sigma_1 \ v_2 \sigma_2 | H | J' K' M' \ v_1' \sigma_1' \ v_2' \sigma_2' \rangle$$

Leur diagonalisation se fait en deux étapes :

a) diagonalisation par rapport à v : on montre qu'il est possible d'appliquer à chacune de ces sous-matrices (infinies par rapport à v_1 et v_2) des transformations unitaires successives, appelées transformations de VAN VLECK ⁽³⁸⁾, ⁽³⁹⁾ qui rendent l'influence des blocs non diagonaux (les blocs schématisés dans la figure 4) négligeable pour un bloc diagonal donné : c'est une diagonalisation approximative par rapport à v . Après les transformations de VAN VLECK, l'hamiltonien s'écrit sous la forme d'un développement en puissances par rapport aux opérateurs $\mathcal{P}_1$ et $\mathcal{P}_2^+$.

$$H(v_1 \sigma_1 \ v_2 \sigma_2) = H_R + F \sum_{n=1}^2 W_{v_1 \sigma_1}^{(n)} \mathcal{P}_1^n + W_{v_2 \sigma_2}^{(n)} \mathcal{P}_2^n \quad (\text{éq. 16})$$

Les coefficients $W_{v\sigma}^{(n)}$ sont les mêmes que ceux qui interviennent dans le problème à une seule toupie ⁽³³⁾. Ils sont tabulés en fonction de s , v et σ ⁽⁴⁰⁾. L'étude détaillée de ces coefficients de perturbation montre que $W_v^{(2m+1)} = 0$, c'est-à-dire que l'énergie de type $A_1 A_1$ ne dépend^o que des puissances paires du moment cinétique ⁽³³⁾. Pour la même raison, les niveaux $A_1 E$ et $E A_1$ ne se distinguent pratiquement que par des puissances impaires du moment cinétique.

b) diagonalisation par rapport à K : les matrices ainsi obtenues sont encore sous forme non diagonales par rapport à K . Les termes quadratiques $\mathcal{P}_g^2$ contribuent à la plus grande partie de la correction due à la rotation interne. Si l'on néglige tous les autres termes, l'hamiltonien est strictement équivalent à l'hamiltonien du rotateur asymétrique rigide. On peut donc calculer les niveaux d'énergie selon les méthodes habituelles. Le seul effet de la rotation interne est de modifier (d'une manière différente pour chaque type de symétrie) les constantes de rotation. Il est ensuite possible de tenir compte, par un calcul de perturbation du 1^{er} ordre, des termes quartiques ($\mathcal{P}_g^4$) ainsi que des termes de puissance paire supérieure ($\mathcal{P}_g^6$). Les éléments diagonaux des

+) L'énergie de torsion pure est omise car elle est sans intérêt dans l'étude d'un spectre de rotation.

puissances impaires de P_g sont nuls dans la base des fonctions du rotateur asymétrique rigide ⁽⁵⁾. Ils ne jouent donc aucun rôle au premier ordre et lorsque leur contribution au 2ème ordre est négligeable, les niveaux $A_1 E$ et $E A_1$ sont dégénérés : on observe des triplets à la place des quadruplets théoriquement prévus. C'est le cas notamment de la plupart des transitions de l'isobutène ⁽¹⁵⁾, du diméthylsilane ⁽³⁴⁾ et du diméthylallène (figure 5).

Lorsque l'on observe des quadruplets (acétone ⁽¹¹⁾) il est nécessaire de faire intervenir les termes linéaires en P_g (et éventuellement les termes du troisième degré) à l'aide d'un calcul de perturbation du deuxième ordre ⁽¹¹⁾, ⁽⁴¹⁾. Dans ce cas seules les transitions du type de symétrie $A_1 A_1$ continuent à suivre approximativement le modèle du rotateur rigide. Un tel calcul de perturbation est détaillé dans la deuxième partie de ce travail (B-V). Il s'applique aux transitions des doublets K où, du fait de la dégénérescence en K, les termes linéaires bouleversent la structure de ces doublets. A notre connaissance, un tel phénomène n'avait encore jamais été rapporté à propos d'une molécule à deux toupies.

Le calcul de perturbation décrit ci-dessus est valide dans le cas de l'état fondamental de torsion, donc aussi pour un état excité de vibration différent d'une torsion. C'est la conséquence de l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'interaction notable entre vibration et torsion. L'exploitation d'un spectre de rotation dans un état excité de vibration doit donc donner le même potentiel que celui obtenu à partir de l'état fondamental. En fait cette assertion n'est qu'approximativement vérifiée ⁽²⁰⁾ et elle est même parfois grossièrement inexacte ⁽⁸⁾. Il faut alors introduire dans le calcul des termes d'interaction torsion-vibration c'est-à-dire des paramètres supplémentaires à déterminer. Mais du fait de la complexité formidable des calculs, peu d'études ont été menées à bien d'autant plus que les résultats obtenus ne sont pas toujours très encourageants ⁽⁴²⁾.

3) Calcul de perturbation dans le cas général : Il est possible de tenir compte des termes d'interaction toupie-toupie dans le calcul précédent ⁽³⁴⁾, mais leur détermination expérimentale nécessite la mesure d'états excités auxquels ce calcul n'est pas applicable. En effet les états $v_1 v_2 = 01$ et 10 , qui sont les plus peuplés après l'état fondamental (qui donnent donc lieu aux transitions les plus intenses), sont quasi dégénérés dans le cas de deux toupies équivalentes. On pallie cette difficulté en utilisant comme

fonctions de base, non pas le produit des fonctions propres de torsion des deux toupies indépendantes $U_{v_1\sigma_1} U_{v_2\sigma_2}$ (opérateur $H_{T_1} + H_{T_2}$), mais les fonctions propres $\Phi_{(vv')\sigma_1\sigma_2}$ d'un système de deux toupies couplées (⁴³) (opérateur $H_{T_1} + H_{T_2} + H_{TT}$). Pratiquement nous avons utilisé la méthode développée par TRINKAUS, DREIZLER et RUDOLPH (⁴⁴) ; l'opérateur $H_{T_1} + H_{T_2} + H_{TT}$ est d'abord construit dans la base des fonctions propres symétrisées de l'opérateur $H_{T_1} + H_{T_2}$. Ensuite une portion suffisante de la matrice infinie en v_1 et v_2 est diagonalisée. Dans la nouvelle base des $\Phi_{(vv')\sigma_1\sigma_2}$ la dégénérescence des niveaux $v_1 v_2 = 01$ et 10 est levée grâce à l'interaction entre les deux toupies. Il est alors de nouveau possible de traiter le terme H_{RT} par un calcul de perturbation en prenant comme fonctions de départ le produit :

$$S_{JK\gamma M}(\phi, \theta, \chi) \cdot \Phi_{(vv')\sigma_1\sigma_2}$$

IV - APPLICATION A L'ANALYSE D'UN SPECTRE DE ROTATION DANS L'ÉTAT FONDAMENTAL DE TORSION :

D'après l'étude qui précède les transitions de rotation de l'état fondamental de torsion du diméthylallène devraient se présenter sous l'aspect d'un quadruplet dont les composantes sont repérées à l'aide des types de symétrie du groupe $C_{3v}^- \otimes C_{3v}^+$:

$$\sigma_1 \sigma_2 = \begin{array}{c|cc} & 0 & 0 \\ & \left\{ \begin{array}{cc} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{array} \right\} & \\ & +1 & +1 \\ & +1 & -1 \end{array} \begin{array}{cc} A_1 & A_1 \\ E & E \\ A_1 & E \\ E & A_1 \end{array}$$

En fait si l'on considère les hamiltoniens (éq. 16) correspondant aux types de symétrie $A_1 E$ et $E A_1$ on s'aperçoit qu'ils ne diffèrent que par les termes linéaires en P_g (au deuxième ordre) : $\pm 2F W_{01}^{(1)} \propto P_a$ pour $A_1 E$ et $\pm 2F W_{01}^{(1)} \beta P_b$ pour $E A_1$. Si ces termes sont négligeables, les niveaux d'énergie correspondant aux types $A_1 E$ et $E A_1$ coalescent et il en est évidemment de même pour les transitions correspondantes. Cela peut se produire notamment lorsque le potentiel

est élevé ($W_{01}^{(1)}$ très petit) ou lorsque αP_a et βP_b sont faibles. Ces conditions sont réunies dans le diméthylallène et on observe effectivement des triplets. Nous pouvons donc négliger dans le calcul ces termes linéaires en P_g .

En outre un calcul numérique approximatif (puisque l'on ne connaît que l'ordre de grandeur de la barrière de potentiel) montre que les termes croisés $P_a P_b + P_b P_a$ sont également négligeables (ce résultat est valable pour la grande majorité des molécules étudiées à ce jour. Il est d'ailleurs possible d'éliminer ces termes croisés par une rotation d'axes.)

L'hamiltonien (éq. 16) s'exprime alors sous la forme simplifiée :

$$H(0\sigma_1 0\sigma_2) = \left[A + F\alpha^2 (W_{0\sigma_1}^{(2)} + W_{0\sigma_2}^{(2)}) \right] P_a^2 + \left[B + F\beta^2 (W_{0\sigma_1}^{(2)} + W_{0\sigma_2}^{(2)}) \right] P_b^2 + C P_c^2 \quad (\text{éq. 17})$$

La fréquence d'une transition se note :

$$\nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{\sigma_1 \sigma_2} = \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^0 + \Delta\nu(J\tau; J'\tau'; \sigma_1 \sigma_2) \quad (\text{éq. 18})$$

$\nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^0$ est la fréquence de la transition correspondante du rotateur rigide non perturbé :

$$\nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^0 = A \cdot \Delta_{J\tau}^{J'\tau'} \langle P_a^2 \rangle + B \cdot \Delta_{J\tau}^{J'\tau'} \langle P_b^2 \rangle + C \cdot \Delta_{J\tau}^{J'\tau'} \langle P_c^2 \rangle \quad (\text{éq. 19})$$

avec $\Delta_{J\tau}^{J'\tau'} \langle P_g^2 \rangle = \langle P_g^2 \rangle_{J'\tau'} - \langle P_g^2 \rangle_{J\tau}$; $g = a, b, c$

La correction de rotation interne peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta\nu(J\tau; J'\tau'; \sigma_1 \sigma_2) = \delta A_{\sigma_1 \sigma_2} \Delta_{J\tau}^{J'\tau'} \langle P_a^2 \rangle + \delta B_{\sigma_1 \sigma_2} \Delta_{J\tau}^{J'\tau'} \langle P_b^2 \rangle \quad (\text{éq. 20})$$

avec :

$\delta A_{A_1 A_1} = 2F\alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$\delta B_{A_1 A_1} = 2F\beta^2 W_{00}^{(2)}$
$\delta A_{E E} = F\alpha^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$	$\delta B_{E E} = F\beta^2 (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)})$
$\delta A_{A_1 E+E A_1} = 2F\alpha^2 W_{01}^{(2)}$	$\delta B_{A_1 E+E A_1} = 2F\beta^2 W_{01}^{(2)}$

On voit clairement sous cette forme, que le seul rôle de la rotation interne est de modifier les constantes de rotation A et B d'une quantité différente pour chaque type de symétrie différent. Chaque composante du triplet obéit séparément au modèle du rotateur rigide et on obtient trois lots de constantes de rotation A, B, C (pour les trois types de symétrie), la constante C étant la même pour les trois rotateurs fictifs ($\delta C = 0$ puisque $\lambda_c = 0$).

Dans le cas particulier d'un potentiel élevé on peut encore simplifier le problème car (³³) :

$$W_{00}^{(2)} \approx -2W_{01}^{(2)}$$

Les corrections de rotation interne à apporter aux constantes de rotation sont alors :

$\delta A_{A_1 A_1} = 2F\alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$\delta B_{A_1 A_1} = 2F\beta^2 W_{00}^{(2)}$	(éq. 21)
$\delta A_{E E} = \frac{1}{2} F\alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$\delta B_{E E} = \frac{1}{2} F\beta^2 W_{00}^{(2)}$	
$\delta A_{A_1 E+E A_1} = -F\alpha^2 W_{00}^{(2)}$	$\delta B_{A_1 E+E A_1} = F\beta^2 W_{00}^{(2)}$	

On voit donc que :

$$\left| \begin{aligned} \delta A_{E E} &= \frac{\delta A_{A_1 A_1} + \delta A_{A_1 E + E A_1}}{2} \\ \delta B_{E E} &= \frac{\delta B_{A_1 A_1} + \delta B_{A_1 E + E A_1}}{2} \end{aligned} \right.$$

ce qui permet d'écrire :

$$\nu^{EE} = \frac{\nu^{A_1 A_1} + \nu^{A_1 E + E A_1}}{2} \quad (\text{éq. 22})$$

La raie (simple dans l'approximation du rotateur rigide) devient donc un triplet symétrique.

Si l'on définit :

$$2 \Delta \nu^{(2)} = \nu^{A_1 A_1} - \nu^{A_1 E + E A_1} \quad (\text{éq. 23})$$

il vient :

$$\begin{aligned} \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{EE} &= \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^0 + \frac{4}{3} \Delta \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{(2)} \\ \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{EE} &= \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^0 + \frac{1}{3} \Delta \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{(2)} \\ \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{A_1 E + E A_1} &= \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^0 - \frac{2}{3} \Delta \nu_{J\tau \rightarrow J'\tau'}^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{éq. 24})$$

d'où par réarrangement :

$$\nu^0 = \nu^{EE} - \frac{1}{3} \Delta \nu^{(2)} \quad (\text{éq. 25})$$

Donc lorsque l'on observe un triplet symétrique on peut obtenir la fréquence de la transition du rotateur asymétrique rigide équivalent uniquement à partir des fréquences des trois composantes du triplet.

En conclusion, dans le cas d'un potentiel réduit suffisamment élevé, il est possible de se ramener à l'étude d'un rotateur asymétrique rigide (éventuellement perturbé par des effets de distorsion centrifuge).

B - SPECTRE MICROONDE DU DIMETHYLALLENE
ET SON INTERPRETATION

I. - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le diméthylallène utilisé est le produit de qualité purum, commercialisé par FLUKA A.G. BUCHS (Suisse). La pureté du produit a été contrôlée par R.M.N., infra-rouge et chromatographie en phase gazeuse. Il a été possible de l'utiliser sans purification.

Les relevés de spectres ont été faits avec un spectromètre de type HUGHES et WILSON ⁽⁴⁵⁾, ⁽⁴⁶⁾, ⁽⁴⁷⁾. Le champ STARK est modulé par une tension carrée et sinusoïdale de fréquence 30 à 100 KHz. La cellule de 4m de long a une section de 10x47mm. Cette section non standard a été choisie de manière à obtenir un champ électrique très homogène, ce qui permet d'observer plus facilement les composantes STARK ⁽⁴⁸⁾, ⁽⁴⁹⁾, ⁽⁵⁰⁾. Les sources sont des carcinotrons C.S.F. dont la fréquence est stabilisée.

Les spectres ont été enregistrés dans le domaine des fréquences 10-37 GHz. Les conditions optimales d'observation des raies sont 5 à 20m-Torr pour la pression et -60 -70°C pour la température.

Certaines identifications ont été vérifiées par double résonance microonde-microonde ⁽⁵¹⁾. Le détail de l'appareillage utilisé est décrit par ailleurs ⁽⁴⁵⁾, ⁽⁵¹⁾, ⁽⁵²⁾, ⁽⁵³⁾.

II - INTERPRETATION DU SPECTRE ET DETERMINATION DES CONSTANTES DE ROTATION

Les molécules analogues au diméthylallène (isobutylène ⁽¹⁵⁾, diméthylcétène ⁽¹⁶⁾), ont une barrière de potentiel élevée. Une hypothèse de travail qui semble raisonnable consiste à supposer qu'il en est de même pour le diméthylallène. Si elle est exacte -et c'est le cas- nous pouvons, ainsi que nous l'avons montré dans la première partie (A-IV), attribuer les transitions et même obtenir les constantes de rotation en supposant que le rotateur est rigide.

Après avoir estimé la valeur des paramètres structuraux du diméthylallène en considérant quelques molécules du même type dont la structure est bien connue (allène ⁽⁵⁴⁾, isobutylène ⁽¹⁵⁾ et diméthylcétène ⁽¹⁶⁾) il est possible de calculer des constantes de rotation approchées ⁽⁵⁵⁾. Cela permet de localiser avec une précision suffisante la position des transitions du type ${}^aR_{01}$ ($J \rightarrow J+1$; $K_- \rightarrow K_-$; $K_+ \rightarrow K_++1$) qui sont les plus intenses et les plus faciles à identifier pour

les molécules dont l'ellipsoïde d'inertie est allongé et faiblement asymétrique (cas du diméthylallène).

Des transitions du type ${}^aR_{01}$ ont effectivement été observées dans les régions délimitées par ce calcul préliminaire. Ces raies ont été identifiées par leur effet STARK. Toutes les transitions pour $1 \leq J \leq 5$ ont été trouvées ; elles sont rapportées tableau VII (voir aussi tableau X). L'éclatement de rotation interne est trop faible pour être visible. Un certain nombre de transitions ${}^aQ_{0,-1}(J \rightarrow J ; K_- \rightarrow K_- ; K_+ \rightarrow K_+ - 1)$ a également été mesuré (tableau VIII). Leurs composantes STARK trop nombreuses et trop peu intenses ne sont pas séparables et la distorsion centrifuge rend difficile leur identification. Nous avons cependant pu les interpréter aisément en les classant par <<familles>>⁽⁵⁶⁾ (voir annexe I).

Toutes les raies trouvées sont d'intensité faible ou moyenne.

Les neuf raies de $J \leq 4$ et de $K_- \leq 1$ ont été utilisées pour la détermination par moindres carrés des trois constantes de rotation (voir tableau IX). La constante A est obtenue avec une précision relativement médiocre⁺ car toutes les transitions sont de type μ_a et appartiennent à un rotateur cigare faiblement asymétrique. La valeur du défaut d'inertie :

$$\Delta = I_c - I_a - I_b = -9,522 \text{ u.m.a. } \overset{02}{A^2}$$

est compatible avec l'existence de trois paires d'hydrogènes hors du plan des 5 atomes de carbone.

L'influence de la distorsion centrifuge, n'est pas négligeable pour les transitions ${}^aR_{01}$ de K_- élevé ainsi que pour toutes les raies ${}^aQ_{0,-1}$ de J élevé. Il ne nous a pas été possible de calculer tous les coefficients de distorsion centrifuge définis par WATSON⁽⁵⁷⁾ : ces coefficients apparaissent fortement corrélés⁽⁵⁸⁾ pour les raies observées.

$$+ \text{ En effet } w = \frac{B+C}{2} J(J+1) + \left(A - \frac{B+C}{2} \right) \left[K_-^2 + C_1 b_p + C_2 b_p^2 + \dots \right]$$

$$\text{d'où } \frac{\partial w}{\partial A} = K_-^2 + \varepsilon(b_p)$$

Or pour les transitions ${}^aR_{01}$ on a $\Delta K_- = 0$ d'où

$$\frac{\partial v}{\partial A} = 0 + \varepsilon(b_p)$$

III - DETERMINATION DU MOMENT DIPOLAIRE

Pour déterminer le moment dipolaire avec la meilleure précision possible nous avons pris un certain nombre de précautions :

- l'amplitude du champ électrique est essentiellement définie par une tension électrique continue, donc facile à stabiliser et à mesurer ; la tension alternative en carrés qui lui est superposée est juste suffisante pour modifier complètement le phénomène et séparer les composantes STARK.

- la cellule est étalonnée, avant et après la mesure, à l'aide de la transition $J = 1 \rightarrow 2$ de OCS. Nous avons adopté, conformément à l'usage, la valeur 0,71521 pour le moment dipolaire de OCS (⁵⁹).

- le déplacement STARK est souvent calculé par une méthode de perturbation du deuxième ordre (⁶⁰). Pour ne pas avoir à discuter des conditions de validité de ce calcul (les termes du premier et du quatrième ordre sont-ils négligeables ?) nous avons préféré calculer l'effet STARK par diagonalisation directe de l'hamiltonien.

- le moment dipolaire est enfin calculé par une méthode de moindres carrés portant sur plusieurs transitions et pour une gamme de valeurs du champ électrique aussi variables que le permettent les conditions expérimentales. Les mesures qui sont rapportées tableau XI concernent les transitions $2_{12} \rightarrow 3_{13}$, $M = 1$ et 2 ; $2_{11} \rightarrow 3_{12}$, $M = 1,2$; $2_{02} \rightarrow 3_{03}$, $M = 2$. Le champ électrique varie de 1000 à 4300V/cm et permet de déplacer les composantes STARK de 3,5 à 14MHz.

Le résultat obtenu est :

$$\mu = 0,549 \pm 0,001 \text{ D}$$

Il est intéressant de comparer cette valeur à celles caractérisant des molécules du même type ;

$$\mu (\text{propène}) = 0,364\text{D} \text{ } (^{61}) \quad \mu (\text{monométhylallène}) = 0,401\text{D} \text{ } (^{62})$$

$$\mu (\text{isobutène}) = 0,503\text{D} \text{ } (^{15}) \quad \mu (\text{diméthylallène}) = 0,549\text{D}$$

Deux conclusions s'imposent immédiatement :

1°) le moment dipolaire croît avec le nombre de doubles liaisons⁺.

+ ce même résultat a été obtenu en comparant les moments dipolaires de l'acrylonitrile et du cyanoallène (¹⁴).

2°) le moment dipolaire des dérivés diméthylés est plus petit que celui prévu par une addition vectorielle des moments de liaison (⁶³).

Il est difficile d'aller plus loin en l'absence de calculs de mécanique quantique. C'est pourquoi un travail est actuellement en cours dans notre laboratoire (⁶⁴) pour relier ces moments dipolaires aux distributions des charges dans les molécules correspondantes.

IV - ROTATION INTERNE

1) Examen préliminaire du spectre : Le fait que les premières raies attribuées (${}^aR_{01}$; $1 \leq J \leq 5$) ne présentent pas de structure fine de rotation interne (si l'on excepte les raies du doublet K $4_4 \rightarrow 5_4$ qui seront analysés en détail au §V) indique que la barrière de potentiel est assez élevée, comme nous l'avons d'ailleurs prévu. Pour étudier la rotation interne des deux méthyles nous avons donc du chercher des transitions de J élevé qui sont toutes du type ${}^aQ_{0,-1}$ car les transitions ${}^aR_{01}$ de J élevé sont situées à trop haute fréquence pour pouvoir être mesurées. Elles se présentent sous la forme d'un triplet symétrique. Comme nous l'avons expliqué en A-II, chacune des composantes est caractérisée par un type de symétrie du groupe $C_{3v}^- \times C_{3v}^+$ soit A_1A_1 , EE et $A_1E + EA_1$. Les composantes de type A_1E et EA_1 sont confondues ce qui nous conduit à conclure que les puissances impaires des composantes P_g ($g = a, b, c$) du moment cinétique ont une influence négligeable dans le calcul de perturbation.

Afin d'exploiter la structure fine de rotation interne nous avons utilisé le calcul de perturbation développé en A-III. Certains auteurs se contentent des termes du 2e degré en P_g , bien que la contribution des termes du 4e degré puisse être importante. De plus pour des transitions de J et K élevés il n'est pas possible d'affirmer a priori que les termes du 6e degré jouent un rôle négligeable. Précisons ce point et essayons de déterminer jusqu'à quel degré il est nécessaire de pousser le calcul.

2) Estimation de l'ordre du calcul de perturbation⁺ :
Les termes prépondérants dans le calcul de perturbation sont les termes non croisés :

$$\sum_{n \text{ pair}} W_{v0}^{(n)} (\alpha^n \langle P_a^n \rangle + \beta^n \langle P_b^n \rangle) \quad (\text{éq. 26})$$

+ Ordre du calcul de perturbation et degré en P_g sont ici identiques.

Une condition suffisante de convergence de ce développement en série est :

$$R_a = \frac{\alpha^2 \langle P_a^{n+2} \rangle_{W_{v\sigma}}^{(n+2)}}{\langle P_a^n \rangle_{W_{v\sigma}}^{(n)}} < 1$$

(éq. 27)

$$R_b = \frac{\beta^2 \langle P_b^{n+2} \rangle_{W_{v\sigma}}^{(n+2)}}{\langle P_b^n \rangle_{W_{v\sigma}}^{(n)}} < 1$$

Or dans le cas d'un potentiel élevé HERSCHBACH a montré que $(^3_3)$:

$$\frac{W_{v\sigma}^{(n+2)}}{W_{v\sigma}^{(n)}} \approx - \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \frac{1}{(n+1)(n+2)}$$

(éq. 28)

D'autre part pour une molécule dont l'ellipsoïde d'inertie est un cigare faiblement asymétrique on a $(^2_3)$:

$$\langle P_a^n \rangle_{J_{K_-K_+}} \approx K_-^n$$

$$\langle P_b^n \rangle_{J_{K_-K_+}} \approx \left(\frac{J(J+1) - K_-^2}{2} \right)^{1/2}$$

(éq. 29)

On sait alors calculer aisément les rapports R_a et R_b en prenant pour α et β les valeurs approchées déduites de la géométrie de la molécule. (Il faut d'ailleurs signaler que les paramètres géométriques -structures r_0 ou éventuellement r_s - de la molécule peuvent être déterminés sans faire d'analyse de rotation interne). Pour les niveaux d'énergie $J = 37$, $K_- = 11$ on a par exemple :

$$R_a \approx \frac{6,5}{(n+1)(n+2)}$$

$$R_b \approx \frac{44}{(n+1)(n+2)}$$

(éq. 30)

R_a et R_b seront simultanément inférieurs à 1 pour $n \leq 6$.

TABLEAU VII : transitions aR du diméthylallène (état fondamental)

Transition $JK_{+} \rightarrow J'K'_{+}$	Fréquence mesurée ^{a)} (MHz)	Fréquence mesurée moins Fréquence calculée ^{b)} (MHz)
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	12 369.58 rc ^{c)}	0.05
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	11 532.64 rc	0.01
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$	13 481.98 rc	0.02
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	18 227.25 rc	0.04
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	17 218.19 rc	0.02
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	20 129.84 rc	- 0.01
$2_{21} \rightarrow 3_{22}$	18 760.73	- 0.21
$2_{20} \rightarrow 3_{21}$	19 294.45	- 0.22
$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	23 775.97 rc	- 0.01
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	22 822.82 rc	- 0.02
$3_{12} \rightarrow 4_{13}$	26 648.54 rc	- 0.05
$3_{22} \rightarrow 4_{23}$	24 906.63	- 0.28
$3_{21} \rightarrow 4_{22}$	26 144.32	- 0.28
$3_{31} \rightarrow 4_{32}$	25 256.34	- 0.66
$3_{30} \rightarrow 4_{31}$	25 329.05	- 0.86
$4_{04} \rightarrow 5_{05}$	29 081.64	- 0.11
$4_{14} \rightarrow 5_{15}$	28 342.76	- 0.04
$4_{13} \rightarrow 5_{14}$	32 968.06	- 0.15
$4_{23} \rightarrow 5_{24}$	30 962.27	- 0.36
$4_{22} \rightarrow 5_{23}$	33 141.51	- 0.49
$4_{32} \rightarrow 5_{33}$	31 625.75	- 0.96
$4_{31} \rightarrow 5_{32}$	31 873.57	- 1.00
$5_{15} \rightarrow 6_{16}$	33 786.30	- 0.15
$5_{24} \rightarrow 6_{25}$	36 909.99	- 0.49

a) La précision des mesures est de 0,05MHz. Pour ces transitions, le calcul montre que l'éclatement de rotation interne est inférieur à 0,18 MHz.

b) On a utilisé les constantes de rotation du tableau IX.

c) Transitions utilisées pour le calcul par moindres carrés des constantes de rotation.

Tableau VIII : Transitions α du diméthylallène (état fondamental)

Transition JK_K' $\rightarrow$ J'K'_K'	Type de torsion	Fréquence mesurée (MHz)	Fréquence calculée (ro- tateur rigide)	Eclatement mesuré a) moins écla- tement cal- culé (MHz)	Eclatement c) calculé 2e ordre (ég. 31a) (MHz)	Eclatement c) calculé 4e ordre (ég. 31b) (MHz)	Eclatement c) calculé 6e ordre (ég. 32) (MHz)
6 ₁₆ -6 ₁₅ ^{e)} 6 ₀₆ -6 ₂₅ ^{e)} 8 ₂₇ -8 ₂₆ ^{e)}		19 508.79 26 863.76 16 594.39	19 508.79 28 865.70 16 594.67				
1 ₁₃₉ -1 ₁₃₈	A ₁ A ₁ EE	17 579.494 17 579.159	17 579.93	29	659	-15	
1 ₃₃ , 1 ₁ -1 ₃₃ , 1 ₀	A ₁ E + EA ₁ A ₁ A ₁ EE	30 562.775 30 562.307 30 561.845	30 564.87	0	959	-29	
1 ₄₄ , 1 ₁ -1 ₄₄ , 1 ₀	A ₁ E + EA ₁ A ₁ A ₁ EE	17 548.345 17 547.940 17 547.544	17 547.75	4	827	-30	
1 ₆₄ , 1 ₃ -1 ₆₄ , 1 ₂	A ₁ E + EA ₁ A ₁ A ₁ EE	31 373.683 31 373.107 31 372.518	31 375.54	-13	1207	-55	
1 ₇₅ , 1 ₃ -1 ₇₅ , 1 ₂	A ₁ E + EA ₁ A ₁ A ₁ EE	16 751.890 16 751.419 16 750.943	16 749.33	21	977	-51	

$18_{5,14}-18_{5,13}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	23 474.294 23 473.692 23 473.106	23 472.05	-29	1229	-70	
$20_{6,15}-20_{6,14}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	15 419.661 15 419.158 22 108.749	15 414.14	-4	1093	-76	3
$21_{6,16}-21_{6,15}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	22 108.089 22 107.438 13 763.368	22 101.76	-8	1406	-106	4
$23_{7,17}-23_{7,16}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	13 762.837 13 762.286 20 219.475	13 752.54	16	1166	-105	5
$24_{7,18}-24_{7,17}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	20 218.775 20 218.063 20 028.793	20 205.39	-10	1542	-148	8
$25_{7,19}-25_{7,18}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	28 027.929 28 027.065 18 009.088	28 013.23	-8	1905	-197	12
$27_{8,20}-27_{8,19}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	18 008.362 18 007.680 17 985.84	17 985.84	38	1625	-193	14

$28_{8,21}-28_{8,20}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	25 595.341 25 594.427 25 593.515	25 566.89	-2	2066	-261	20
$3^1_{9,23}-3^1_{9,22}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	22 828.833 22 827.913 22 826.972	22 784.79	8	2164	-329	33
$3^4_{10,25}-3^4_{10,24}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	19 819.472 19 818.540 19 817.634	19 858.49	9	2191	-393	49
$3^7_{11,27}-3^7_{11,26}$	$A_1 A_1$ EE $A_1 E + EA_1$	17 034.842 17 033.969 17 033.113	16 957.64	~ 35	2147	-450	67

- a) Eclatement = $v_{A_1 A_1} - v_{A_1 E + EA_1}$
b) Somme des trois colonnes suivantes
c) On a supposé : $I_\alpha = 3,13 \text{ u.m.a. } A^2$; $e \chi(i, a) = 58,2^\circ$
Les autres paramètres sont :
 $s = 56,66$; $F = 166,5705 \text{ GHz}$; $\alpha^2 = 072699.10^{-3}$; $\beta^2 = 0,36169.10^{-3}$
d) Valeur approchée
e) Pas d'éclatement observable.

Tableau IX : Paramètres moléculaires du diméthylallène

<u>Constantes de rotation</u>			
$A = 8264,075 \pm 0,5^a)$ MHz	$I_a = 61,1721^b)$	u.m.a.	$\overset{\circ}{\text{\AA}}^2$
$B = 3614,154 \pm 0,01$ MHz	$I_b = 139,8753$	u.m.a.	$\overset{\circ}{\text{\AA}}^2$
$C = 2639,494 \pm 0,01$ MHz	$I_c = 191,5257$	u.m.a.	$\overset{\circ}{\text{\AA}}^2$
$K = -0,653\ 428\ 5$	$I_c - I_a - I_b = -9,5217$	u.m.a.	$\overset{\circ}{\text{\AA}}^2$
<u>Structure r_o :</u>			
$r_o(\text{C-C}) = (1,514 \pm 0,002) \overset{\circ}{\text{\AA}}^a)$	$A_{\text{exp.}} - A_{o,\text{calc.}} = 20,7$ MHz		
$\angle \text{C-C-C} = 116^\circ \pm 0,1^\circ a)$	$B_{\text{exp.}} - B_{o,\text{calc.}} = 0,46$ MHz		
	$C_{\text{exp.}} - C_{o,\text{calc.}} = -1,11$ MHz		
<u>Moment dipolaire :</u>			
	$\mu_a = 0,549 \pm 0,001 \text{ D } a)$		
<u>Barrière de potentiel :</u>			
$s = 56,66 \pm 0,06^a)$			
(On suppose $I_\alpha = 3,13 \text{ u.m.a.} \overset{\circ}{\text{\AA}}^2$; $\chi(i,a) = 58,2^\circ$)			
$\frac{\partial V_3}{\partial I_\alpha} = -278 \text{ cal/mole u.m.a.} \overset{\circ}{\text{\AA}}^2$	$\frac{\partial V_3}{\partial \chi(i,a)} = 11,4 \text{ cal/mole}$		

a) deux fois l'écart-type

b) facteur de conversion : $505\ 531 \text{ u.m.a.} \overset{\circ}{\text{\AA}}^2$

c) compte-tenu de l'incertitude sur I_α et $\chi(i,a)$

Tableau X : Transitions du doublet $K 4_4 \rightarrow 5_4$

Transition	Type de torsion	Fréquence mesurée (MHz)
<u>Transitions "permises"</u>		
$4_{41} \rightarrow 5_{42}$	$A_1 A_1 + EA_1$	31 572.06
$4_{40} \rightarrow 5_{41}$	$A_1 A_1 + EA_1$	31 579.25
$4_4(-) \rightarrow 5_4(-)$	$A_1 E$	31 573.73
$4_4(+) \rightarrow 5_4(+)$	$A_1 E$	31 577.30
$4_4(-) \rightarrow 5_4(-)$	EE	31 573.07
$4_4(+) \rightarrow 5_4(+)$	EE	31 578.13
<u>Transitions "interdites"</u>		
$4_4(+) \rightarrow 5_4(-)$	$A_1 E$	31 564.29
$4_4(-) \rightarrow 5_4(+)$	$A_1 E$	31 586.66
$4_4(+) \rightarrow 5_4(-)$	EE	a)
$4_4(-) \rightarrow 5_4(+)$	EE	31 581.89
Type de torsion et différence des niveaux d'énergie	Eclatement expé- rimental des ni- veaux d'énergie ^{b)}	V_3 calculé ^{c)} (cal/mole)
$A_1 E ; 4_4(+) - 4_4(-)$	9.40	1955
$A_1 E ; 5_4(+) - 5_4(-)$	12.97	1928
EE ; $4_4(+) - 4_4(-)$	3.76	2020
EE ; $5_4(+) - 5_4(-)$	8.82	2042

a) cachée par une autre raie

b) selon l'équation (36)

c) les valeurs I_α et ϵ sont celles du tableau IX

Tableau XI : Détermination du moment dipolaire

$JK_{-}K_{+} \rightarrow J'K'_{-}K'_{+}$	M	Champ électrique E (V/cm)	Fréquence mesurée (MHz)	Fréquence mesurée moins Fréquence calculée a)
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	M = 2	2044.198	17 230.87	- 0,05
		1820.464	17 228.22	- 0,07
		1589.653	17 225.78	- 0,11
		1091.502	17 221.72	- 0,10
		3332.720	17 225.91	0,02
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	M = 1	2758.092	17 223.45	- 0,01
		2563.581	20 116.16	0,10
		2051.732	20 121.17	0,06
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	M = 2	1595.589	20 124.62	0,08
		4096.387	20 120.06	0,01
		2938.221	20 124.77	0,03
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	M = 1	4320.349	18 237.83	0,06
		3685.447	18 234.96	0,06
		2945.755	18 232.16	0,04
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	M = 2			

a) calculée avec $\mu = 0,549$ D et les constantes de rotation du tableau IX

En conclusion ce calcul très approximatif semble indiquer qu'il faille tenir compte des termes du 6e degré en P_b pour expliquer la structure fine de rotation interne de certaines raies.

Pour vérifier cette conclusion, nous établirons d'abord les formules permettant de calculer l'éclatement d'un triplet symétrique. A l'aide de ces formules nous déterminerons ensuite l'influence successive des termes du deuxième, quatrième et sixième degré en P_g .

3) Exploitation de la structure fine de rotation interne : L'éclatement d'un triplet dans l'état fondamental de torsion peut s'exprimer avec les notations d'HERSHBACH (³³) sous la forme :

$$\Delta v = V_{A_1 A_1} (J\tau \rightarrow J'\tau') - V_{A_1 E + E A_1} (J\tau \rightarrow J'\tau') \quad (\text{éq. 31a})$$

$$= 2F\Delta_{J\tau}^{J'\tau'} [\alpha^2 \langle P_a^2 \rangle + \beta^2 \langle P_b^2 \rangle] \Delta_E^A W_O^{(2)}(s)$$

$$+ 2F\Delta_{J\tau}^{J'\tau'} [\alpha^4 \langle P_a^4 \rangle + \beta^4 \langle P_b^4 \rangle + \alpha^2 \beta^2 (3 P_a^2 P_b^2 + P_b^2 P_a^2) - 2 \langle P_a^2 \rangle - 2 \langle P_b^2 \rangle + 3 \langle P_c^2 \rangle] \Delta_E^A W_O^{(4)}(s) \quad (\text{éq. 31b})$$

- $\Delta_{J\tau}^{J'\tau'}$ représente la différence entre les valeurs moyennes quantiques des composantes du moment cinétique pour les états de rotation $J\tau$ et $J'\tau'$.

$$- \Delta_E^A W_O^{(n)} = W_{OA}^{(n)} - W_{OE}^{(n)} ; n = 2, 4 \dots$$

La formule (31) tient compte des symétries du diméthylallène et est la conséquence de deux transformations de VAN VLECK appliquées à l'hamiltonien total (mais sans interaction entre les toupies) suivies d'un calcul de perturbation au 1er ordre. Cette équation ne comprend pas certains termes (du 4e ordre) croisés par rapport aux deux toupies (³⁷)(⁶⁵); ces termes peuvent être importants mais ils dépendent très peu du type de symétrie $\sigma = A$ ou E si bien que leur contribution à l'éclatement Δv est négligeable⁺. Pour la même rai-

+ Ces assertions ont été vérifiées pour chaque raie.

son, la correction de dénominateur n'est pas incluse (³⁹).

Une méthode de moindres carrés a été programmée^x pour optimiser la formule (31) au deuxième ordre (éq.31a) ou jusqu'au quatrième ordre (éq.31b). Ce programme permet de calculer, séparément ou simultanément, le potentiel réduit s , l'orientation des axes de rotation interne dans le système principal d'inertie et le moment d'inertie I des toupies (méthyles). Les données sont les éclatements^a Δv de chaque transition ainsi que ses nombres quantiques et pseudo-quantiques J_{K-K+} ; $J'_{K'-K'+}$. Le paramètre d'asymétrie κ indispensable pour calculer les valeurs moyennes quantiques des composantes du moment cinétique est également une donnée. Il a été déterminé lors de l'analyse du spectre dans l'approximation du rotateur rigide.

Pour tenir compte des termes de puissance six en P_g on soustrait aux éclatements expérimentaux Δv la quantité :

$$2F \frac{J' \tau'}{J \tau} \left[\alpha^6 \langle P_a^6 \rangle + \beta^6 \langle P_b^6 \rangle \right] \Delta_E^A W_o^{(6)}(s) \quad (\text{éq. 32})$$

^x programme SPLIT, auteur H.D. RUDOLPH.

Ce programme utilise les éq.(31a et b). Il existe un autre programme, beaucoup plus complexe, qui tient également compte des puissances impaires en P_a et P_b . Les fréquences calculées avec ce dernier programme ne diffèrent pas de manière significative de celles calculées avec SPLIT.

On optimise ensuite les nouveaux Δv ainsi "corrigés" à l'aide du programme SPLIT. La formule (éq. 32) est vraisemblablement la partie prépondérante des termes de perturbations qui seraient obtenus par une troisième transformation de VAN VLECK. Les quantités $W_{00}^{(6)}(s)$ ont été tabulées par HAYASHI et PIERCE (⁴⁰).

a. Optimisation au 2e ordre : dans l'approximation du deuxième ordre (éq. 31a), on ne peut pas optimiser simultanément la barrière réduite s et le moment d'inertie I_α des méthyles. En effet la formule d'éclatement (éq. 31a) est alors le produit de deux facteurs, l'un dépendant uniquement du paramètre s et l'autre dépendant du moment d'inertie I_α et des cosinus directeurs α, β des axes de rotation interne dans le système principal d'inertie. La connaissance de Δv ne permet pas d'accéder à la fois à I_α et à s puisqu'une variation quelconque de I_α peut toujours être compensée par une variation appropriée de s .

Nous nous sommes donc fixé $I_\alpha = 3,15 \text{ u.m.a. } A^2$ et nous avons essayé de déterminer s et ϵ ; $\epsilon(i, a)$ est l'angle entre l'axe i de rotation interne et l'axe principal d'inertie a . Nous avons obtenu un minimum pour $s = 54,3$ et $\epsilon = 51,8^\circ$. L'écart type moyen sur Δv correspondant à ces valeurs est $\delta = 41 \text{ KHz}^+$. La valeur de l'angle ϵ est sensiblement trop faible, cela peut s'expliquer facilement si l'on remarque que ϵ et s sont fortement corrélés : les éclatements des seize transitions $^aQ_{0,-1}$ mesurées fournissent 16 équations à 2 inconnues (s et ϵ). Comme toutes ces transitions sont du même type, les équations sont approximativement proportionnelles et le déterminant de GAUSS du système de deux équations à deux inconnues obtenu par application de la méthode des moindres carrés est voisin de zéro. Ainsi la détermination simultanée de s et ϵ est pratiquement impossible. Nous nous sommes donc fixés $I_\alpha = 3,15 \text{ u.m.a. } A^2$ et $\epsilon = 58,2^\circ$ (valeur fournie par la structure r_0) et nous avons optimisé le paramètre s . L'écart type moyen alors obtenu $\delta = 85 \text{ KHz}$ est bien supérieur à l'erreur expérimentale. Cela prouve que la formule du 2e ordre est trop grossière pour rendre compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux.

+ Nous notons l'écart type moyen δ pour ne pas le confondre avec l'indice de symétrie σ .

b. Optimisation au 4e ordre et au 6e ordre : Lorsque l'on inclut⁺ les termes de degré supérieur à deux, la détermination séparée de s et I_α devient en principe possible. Toutefois ces nouveaux termes, quoique non négligeables, sont plus petits, si bien que la corrélation reste élevée.

Compte-tenu des termes du quatrième ordre, le minimum de δ (14KHz) est obtenu pour $I_\alpha = 3,07$ u.m.a. A^2 , $\epsilon = 57,5^\circ$ et $s = 56,15$. (Si l'on se fixe de nouveau $I_\alpha = 3,13$ u.m.a. A^2 et $\epsilon = 58,2^\circ$, δ n'est plus que 16KHz).

La valeur de δ est si faible que l'on ne peut pas espérer une nouvelle diminution de l'écart type moyen en introduisant les termes du sixième degré. Effectivement le minimum de δ se trouve alors à 14KHz avec $\epsilon = 59^\circ$ et $I_\alpha = 3,55$ u.m.a. A^2 . Cette dernière valeur de I_α est sensiblement trop grande ce qui démontre que la détermination simultanée de s et I_α à partir des multiplets de l'état fondamental seul n'est pas possible. En outre, comme nous l'avons déjà suggéré, la détermination simultanée de s et ϵ est sujette à caution lorsque toutes les transitions utilisées sont du même type.

Nous avons donc finalement préféré déterminer s en nous fixant toujours $I_\alpha = 3,13$ u.m.a. A^2 et $\alpha = 58,2^\circ$ (tableau IX).

En conclusion cette étude montre que le développement en série de l'énergie suivant les puissances du moment cinétique converge très lentement même si le potentiel réduit est important. Nous avons donc complété la formule usuellement tronquée au deuxième ordre par les termes du quatrième ordre et certains termes du sixième ordre, ce qui nous a permis d'évaluer de manière satisfaisante la barrière de potentiel à partir de la structure fine.

4) Intensité des composantes d'un triplet : Ainsi que nous l'avons vu en A-II, la théorie des groupes permet de simplifier considérablement la recherche des valeurs propres de l'hamiltonien, de classer les niveaux d'énergie et d'établir les règles de sélection. Elle est également un outil

+ Il faut noter que l'inclusion de termes de degré supérieur ne nécessite pas la détermination de paramètres supplémentaires. Il n'est donc pas illusoire de pousser le calcul de perturbation jusqu'à un ordre élevé.

très efficace pour déterminer l'intensité relative des différentes composantes d'un multiplet. MYERS et WILSON (²⁹), ont les premiers appliqué la théorie des groupes à ce problème. Leur étude montre notamment que le rapport des intensités dépend de la symétrie de la molécule. Des mesures relatives d'intensité sur les composantes d'un même multiplet permettent donc d'obtenir des renseignements sur la symétrie de la molécule et en particulier sur la position des deux méthyles.

Rappelons brièvement les résultats obtenus par MYERS et WILSON pour une molécule du type diméthylallène. Le diméthylallène comporte huit protons symétriquement interchangeables deux à deux. Compte-tenu du facteur de spin, le rapport des intensités des composantes du triplet $A_1A_1 : EE : (A_1E + EA_1)$ doit dépendre de la parité des nombres pseudo-quantiques K_- et K_+ : pour une transition $+ ee \leftrightarrow eo$ on a $9 : 16 : 9$ et pour une transition $oe \leftrightarrow oo$ on a $7 : 16 : 7$. Une telle alternance des intensités a été effectivement observée malgré le rapport signal sur bruit peu favorable.

Cette alternance permet de préciser la position relative des hydrogènes des deux méthyles sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à des substitutions isotopiques. En effet ces rapports d'intensité ont été calculés en supposant que la symétrie de la molécule est C_{2v} , c'est-à-dire qu'il existe notamment un plan de symétrie échangeant les deux toupies (fig. 6).

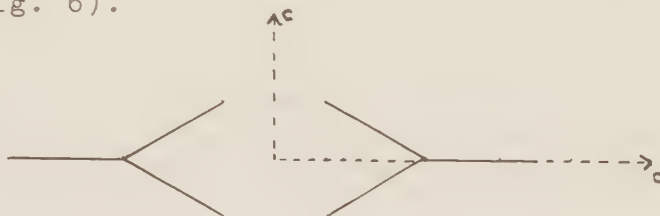


figure 6

Or il existe une autre conformation susceptible de correspondre à un minimum de l'énergie (fig. 7)

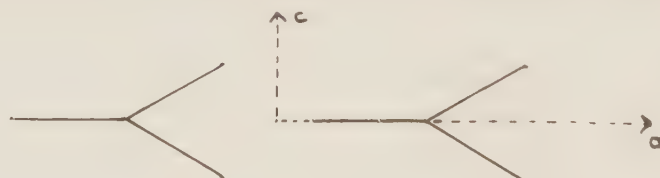


figure 7

+ e signifie pair (even) et o impair (odd).

Pour cette conformation "engrenage" (geared), la symétrie de la molécule serait C_s et le rapport des intensités ne dépendrait plus de la parité des nombres pseudo-quantiques K_- et K_+ (30).

Ainsi ces considérations sur les intensités relatives nous permettent d'affirmer que la symétrie de la molécule est C_{2v} et que les deux méthyles ne sont pas dans une conformation "engrenage".

V - ETUDE DU DOUBLET K :

Les termes linéaires en P_g peuvent en général être négligés pour l'analyse de la structure fine de rotation interne. Par contre ils jouent un rôle primordial pour expliquer l'éclatement des transitions issues d'un même doublet K^+ de K élevé. Les transitions $4_{41} \rightarrow 5_{42}$ et $4_{40} \rightarrow 5_{41}$ peuvent servir d'exemple. A notre connaissance un effet de ce type n'avait encore jamais été rapporté dans le cas d'une molécule à deux toupies, sans doute à cause des nombreuses difficultés d'interprétation. Par contre des phénomènes semblables ont été observés pour quelques molécules à une seule toupie (33), (62), (66), (67).

L'hamiltonien étant donné par l'éq. 16, si on le développe pour chaque type de symétrie, on obtient compte-tenu des propriétés :

$$W_{01}^{(1)} = -W_{0-1}^{(1)} \text{ et } W_{00}^{(1)} = 0 \text{ (33) :}$$

$$\sigma_1 \sigma_2 = 00 \quad A_1 A_1 \quad H = H_R + 2F W_{00}^{(2)} \left[\alpha^2 P_a^2 + \beta^2 P_b^2 \right] \quad (\text{eq. 33a})$$

$$\sigma_1 \sigma_2 = \begin{Bmatrix} 0 & \pm 1 \\ \pm 1 & 0 \end{Bmatrix} EE \quad H = H_R \pm F W_{01}^{(1)} \left[\alpha P_a + \beta P_b \right]$$

$$+ F (W_{00}^{(2)} + W_{01}^{(2)}) \left[\alpha^2 P_a^2 + \beta^2 P_b^2 \right] \quad (\text{eq. 33b})$$

$$\sigma_1 \sigma_2 = \pm 1 \pm 1 \quad A_1 \bar{E} \quad H = H_R \pm 2F W_{01}^{(1)} \alpha P_a$$

$$+ 2F W_{01}^{(2)} \left[\alpha^2 P_a^2 + \beta^2 P_b^2 \right] \quad (\text{eq. 33c})$$

$$\sigma_1 \sigma_2 = \pm 1 \mp 1 \quad EA_1 \quad H = H_R \pm 2F W_{01}^{(1)} \beta P_b$$

$$+ 2F W_{01}^{(2)} \left[\alpha^2 P_a^2 + \beta^2 P_b^2 \right] \quad (\text{eq. 33d})$$

+ le doublet $K \ 4_4$, par exemple, est formé par les deux niveaux quasi dégénérés 4_{40} et 4_{41}

On peut bien entendu tenir compte des termes de degré supérieur à deux, mais c'est tout à fait inutile pour les transitions de J faible.

Dans la base des fonctions du rotateur asymétrique rigide les seuls éléments non diagonaux importants de ces hamiltoniens (éq. 33) proviennent des termes linéaires en P_g . Remarquons d'autre part que la contribution de ces termes du premier degré est différente pour chaque type de symétrie. Les niveaux des doublets K sont connectés par un élément non diagonal important dû à P_a pour les types de symétrie A_1E et EE . Par contre pour le type A_1A_1 il n'y a pas de terme linéaire et pour le type EA_1 il n'y a pas d'élément non diagonal important (car P_b est petit) si bien que le comportement des transitions correspondantes ne sera pas différent de celui des autres transitions de J faible : les transitions EA_1 et A_1A_1 seront donc confondues. Par contre pour les types de symétrie A_1E et EE les règles de sélection du rotateur rigide ne sont plus valables et l'éclatement est très important (voir annexe II).

Un calcul de perturbation au deuxième ordre⁺ permet d'obtenir tous les termes -sauf bien entendu ceux qui connectent deux niveaux dégénérés- qui contribuent à l'énergie des niveaux 4_4 et 5_4 des deux doublets K. On diagonalise ensuite les deux matrices 2×2 ainsi obtenues pour chaque type de symétrie. Par exemple les deux éléments diagonaux de la matrice correspondant au doublet K 4_4 de type A_1E sont⁺⁺ :

$$W_{\text{rigide}}(4_{40}) + 2F \left[\alpha^2 \langle P_a^2 \rangle (4_{40}) + \beta^2 \langle P_b^2 \rangle (4_{40}) \right] W_{01}^{(2)} \quad (\text{éq. 34a})$$

$$+ (2F\alpha W_{01}^{(1)})^2 \frac{2}{A-C} \frac{|\langle 4_{40} | P_a | 4_{23} \rangle|^2}{E(4_{40}) - E(4_{23})}$$

et

$$W_{\text{rigide}}(4_{41}) + 2F \left[\alpha^2 \langle P_a^2 \rangle (4_{41}) + \beta^2 \langle P_b^2 \rangle (4_{41}) \right] W_{01}^{(2)} \quad (\text{éq. 34b})$$

$$+ (2F\alpha W_{01}^{(1)})^2 \frac{2}{A-C} \frac{|\langle 4_{41} | P_a | 4_{22} \rangle|^2}{E(4_{41}) - E(4_{22})} + \frac{|\langle 4_{41} | P_a | 4_{04} \rangle|^2}{E(4_{41}) - E(4_{04})}$$

Ces éléments diagonaux sont connectés par un élément non diagonal dont la valeur numérique est grande :

$$2F\alpha W_{01}^{(1)} \langle 4_{40} | P_a | 4_{41} \rangle \quad (\text{éq. 35})$$

+ la contribution du premier ordre est nulle (5).

++ $W(A,B,C)$ représente l'énergie d'un niveau, alors que $E(\kappa)$ n'est que son énergie réduite :

$$W(A,B,C) = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E(\kappa)$$

La matrice correspondant au doublet K 5₄ se construit évidemment de la même manière.

Les éléments de matrice $\langle 4_{40} | P_a | 4_{41} \rangle$ et $\langle 5_{41} | P_a | 5_{42} \rangle$ sont tous les deux approximativement égaux à $K_- = 4$. Cependant si les niveaux 4₄₀ et 4₄₁ sont presque complètement dégénérés (Wrigide (4₄₀) - Wrigide (4₄₁) = 0,912MHz) il n'en est pas de même pour les niveaux 5₄₁ et 5₄₂ : en effet la différence d'énergie $W(5_{41}) - W(5_{42}) = 7,993\text{MHz}$ n'est pas petite devant la valeur de l'élément non diagonal connectant 5₄₁ et 5₄₂. L'influence du terme linéaire P_a est donc beaucoup plus faible pour le doublet K 5₄ que pour le doublet K 4₄. Les quatre transitions possibles correspondant aux types A₁E et EE s'observent effectivement à des fréquences différentes. Si le niveau le plus bas de chaque doublet K est noté (-) et le niveau le plus haut (+), ces transitions sont :

$$\begin{aligned} 4_4 (-) &\rightarrow 5_4 (-) \\ 4_4 (+) &\rightarrow 5_4 (+) \\ 4_4 (-) &\rightarrow 5_4 (+) \\ 4_4 (+) &\rightarrow 5_4 (-) \end{aligned}$$

Ces deux dernières transitions sont interdites dans l'approximation du rotateur asymétrique rigide.

Le multiplet observé concorde bien avec le spectre théorique. La différence entre les valeurs propres d'une matrice 2x2 s'obtient à partir des fréquences expérimentales, par exemple :

$$\begin{aligned} W(4_4(+)) - W(4_4(-)) &= \nu(4_4(-) \rightarrow 5_4(-)) - \nu(4_4(+) \rightarrow 5_4(-)) \\ &\quad \nu(4_4(-) \rightarrow 5_4(+)) \quad \nu(4_4(+) \rightarrow 5_4(+)) \end{aligned} \quad (\text{éq. 36})$$

Les résultats sont rapportés tableau X.

Ici encore la détermination séparée de I_α , s et ϵ est illusoire. En nous fixant de nouveau $I_\alpha = 3,15 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$ et $\epsilon = 58,2^\circ$ nous avons calculé la barrière de potentiel V_3 à partir des éclatements expérimentaux (voir tableau X)

Pour les autres doublets K, par exemple 5₅ → 6₅, la différence entre les éléments diagonaux est très petite dans les deux matrices. La levée de dégénérescence est alors pratiquement identique pour 5₅ et 6₅, si bien que les transitions permises dans l'approximation du rotateur asymétrique rigide restent confondues. Quant aux transitions interdites, le calcul montre que leur intensité redevient négligeable.

Ces assertions sont confirmées par l'expérience (voir annexe I).

On se trouve dans une situation identique pour l'étude des transitions $4_4 \rightarrow 5_4$ lorsque l'on applique un champ électrique suffisamment important, (c'est également le cas de l'effet quadrupolaire en présence d'un champ électrique). Il faut alors ajouter aux éléments non diagonaux (éq. 35) un terme de la forme :

$$-\mu_a \xi \langle 4_{40} M | \Phi_{za} | 4_{41} M \rangle = -\mu_a \xi \frac{M}{4(4+1)} \langle 4_{40} | P_a | 4_{41} \rangle \quad (\text{éq. 37})$$

Pour le type de symétrie A_1E , par exemple, les niveaux d'énergie d'un doublet K sont déplacés d'une quantité approximativement égale à :

$$\pm \left[-\mu_a \xi \frac{1}{20} M + 2F\alpha W_{01}^{(1)} \right] \langle 4_{40} | P_a | 4_{41} \rangle \quad \text{pour } 4_4 \quad (\text{éq. 38a})$$

$$\pm \left[-\mu_a \xi \frac{1}{30} M + 2F\alpha W_{01}^{(1)} \right] \langle 5_{41} | P_a | 5_{42} \rangle \quad \text{pour } 5_4 \quad (\text{éq. 38b})$$

Pour des champs électriques suffisamment élevés la contribution de rotation interne devient négligeable devant celle de l'effet STARK. Les composantes STARK des différents types de symétrie coïncident alors et on observe un effet STARK du premier ordre exactement comme s'il n'y avait pas de rotation interne.

Pour des champs faibles, par contre, l'effet STARK est beaucoup plus complexe. La figure 9 représente le déplacement des composantes Stark $M = 4$ en fonction du champ électrique.

Pour des champs supérieurs à 200V/cm on observe effectivement un effet STARK du premier ordre avec des composantes STARK très fines (figure 8). Pour des champs faibles le "grand trou" observé entre les raies (figure 8) s'explique par l'effet cumulatif des composantes STARK qui se trouvent à la même fréquence (figure 9).

Ainsi l'analyse de la structure fine du doublet K permet d'évaluer de manière indépendante le moment dipolaire et surtout la barrière de potentiel. Ce résultat peut constituer la base d'une méthode avantageuse pour l'évaluation des barrières de potentiel élevées :

- la dégénérescence des niveaux d'un même doublet K est un phénomène fréquemment observable même pour des asymétries importantes.

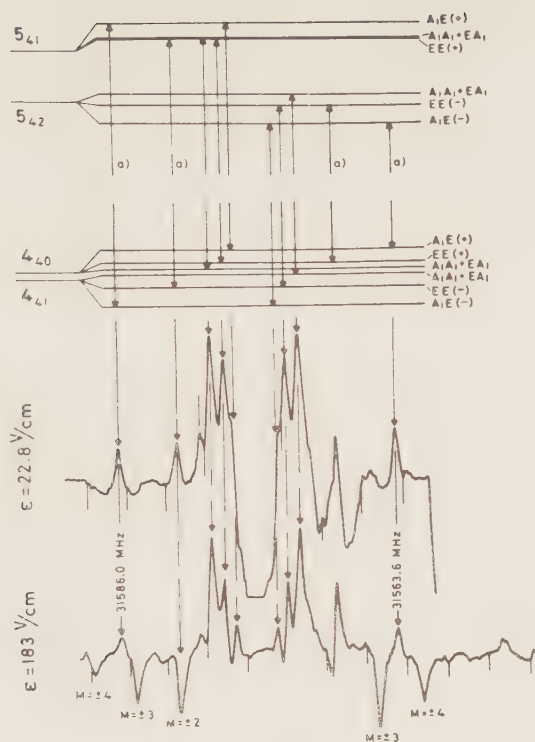
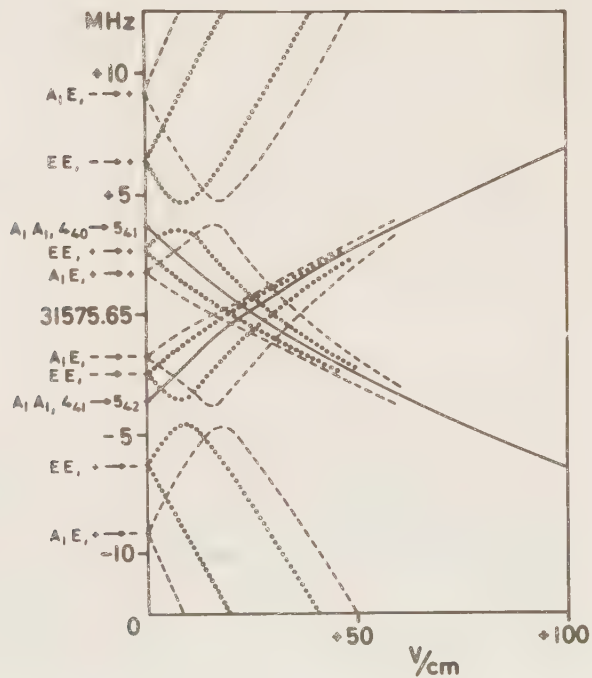


Fig 8

Fig 9



- les fréquences sont mesurées avec une précision meilleure car les composants STARK se séparent facilement des raies (quelques centaines de V/cm suffisent alors que pour les raies Q il faudrait utiliser plusieurs milliers de volts).

- Enfin les calculs sont plus simples : du fait que les J considérés sont faibles, les matrices à diagonaliser sont de dimensions raisonnables et il n'est pas nécessaire de pousser le calcul de perturbation jusqu'à un ordre élevé.

VI - DISCUSSION DE LA STRUCTURE GEOMETRIQUE ET DE LA BARRIERE DE POTENTIEL

L'analyse du spectre nous a fourni les valeurs des constantes de rotation ; en fait deux d'entre elles seulement sont indépendantes puisque la molécule est approximativement plane du point de vue de la répartition des masses. On ne peut donc déterminer de manière satisfaisante que deux paramètres de la structure géométrique. L'angle C-C-C doit être connu avec précision car il "conditionne" l'analyse de la structure fine de rotation interne. La distance $r(\text{C-C})$ est sans aucun doute l'autre paramètre le plus difficile à prévoir. Le reste de la structure peut être supposée identique à celle de l'allène (⁵⁴) [$r(\text{C}=\text{C}) = 1,308\text{\AA}$; $r(\text{C-H}) = 1,067\text{\AA}$; $\text{HCH} = 118,2^\circ$] ou à celle du diméthylcétène (¹⁶) [pour les hydrogènes se trouvant dans le plan de symétrie, $r(\text{C-H}) = 1,088\text{\AA}$ et $\text{CCH} = 111,1^\circ$ pour les hydrogènes se trouvant hors du plan de symétrie].

Les résultats de l'optimisation de la structure sont rapportés tableau IX. Nous donnons aussi les écarts entre les constantes de rotation expérimentales et les constantes de rotation recalculées. Nous acceptons un écart important pour la constante A parce que sa valeur expérimentale est connue avec une moins bonne précision.

Si l'on substitue les paramètres structuraux des méthyles de l'isobutylène à ceux du diméthylcétène, on n'observe pas de variation significative de la distance $r(\text{C}=\text{C})$ ni de l'angle $\angle \text{CCC}$. Envisager d'autres hypothèses n'apparaît pas plus satisfaisant. Si, en effet, on prend la valeur $1,32\text{\AA}$ comme distance des liaisons doubles (valeur voisine de celle proposée pour le diméthylallène (⁶²)), on obtient :

$$\begin{aligned} r(\text{C-C}) &= 1,501\text{\AA} \\ \angle \text{C-C-C} &= 119^\circ \end{aligned}$$

Comme l'ont fait remarquer BAK et coll (⁶⁸), ces dernières valeurs apparaissent comme peu probables. Si l'on recalcule la structure r_0 du méthylallène en prenant $r(C=C)=1,308 \text{ \AA}$ on obtient une liaison $r(C-C)$ relativement longue, ce qui était déjà le cas pour le diméthylallène et les mono et diméthylcétènes. Cette distance est en effet plus courte dans le propène (⁶¹) et l'isobutène (¹⁵). De même l'angle $\angle C-C-C$ est plus grand dans le diméthylallène ($116,4^\circ$) et le diméthylcétène (¹⁶) ($117,4^\circ$) que dans l'isobutène ($115,3^\circ$). Ces différences sont vraisemblablement liées à la présence de deux doubles liaisons consécutives.

La barrière de potentiel $V_3 = 2025 \text{ cal/mole}$ est très voisine de celle trouvée pour le diméthylcétène (¹⁶) ce qui confirme l'hypothèse simple selon laquelle la barrière de potentiel est une propriété locale de la molécule (comme les constantes de couplage quadrupolaire) et non une propriété globale (comme le moment dipolaire) : la barrière semble ne dépendre que de l'entourage immédiat des méthyles. Pourtant lorsque l'on passe du mono au diméthylcétène l'accroissement de barrière est beaucoup plus grand que lorsque l'on passe du mono au diméthylallène :

$$\begin{array}{ll} V_3(\text{méthylallène}) & = 1589 \text{ } (^{62}) \quad V_3(\text{méthylcétène}) & = 1177 \text{ } (^{68}) \\ V_3(\text{diméthylallène}) & = 2025 \quad V_3(\text{diméthylcétène}) & = 2120 \text{ } (^{16}) \end{array}$$

Cet accroissement de barrière n'est d'ailleurs pas la règle générale puisque l'acétone ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) a une barrière plus petite que l'acétaldéhyde ($\text{CH}_3(\text{H})\text{CO}$) (⁶⁹). Néanmoins ce phénomène est compréhensible : en effet s'il existe une forte liaison $\pi > C =$ l'hyper conjugaison pourrait expliquer l'élévation de la barrière. Or la structure électronique de la liaison $C=O$ avec la contribution $C^+-\underline{O}^-$ tend à diminuer le caractère de liaison π .

VII - ETUDE DES ETATS EXCITES :

Dans ce qui précède seule l'exploitation de l'état fondamental de vibration-torsion a été traitée. Le cas des états excités est rarement abordé à cause des difficultés que soulève leur étude : l'observation des transitions est d'abord plus difficile car les intensités des raies sont plus faibles. L'éclatement qui résulte de la rotation interne est souvent important de sorte que l'identification des différentes composantes d'un même multiplet est délicate. La théorie qui rend compte de la structure fine est infiniment plus complexe que pour l'état fondamental (cf A.III.3). Quand ces

difficultés peuvent être surmontées, l'analyse des spectres de rotation dans les états excités de torsion permet d'obtenir les termes de couplage toupie-toupie (V_{12} et V'_{12}). Ce travail est nécessaire pour déterminer les premiers coefficients (V_3 , V_{12} et V'_{12}) du développement en série de FOURIER de la fonction potentielle. Son intérêt est donc grand. De plus l'étude des états excités de vibration (autre que les torsions) est utile pour vérifier l'hypothèse selon laquelle il n'y a pas d'interactions notables entre vibrations et torsions.

Nous avons pu observer cinq spectres de rotation (notés $v_A = 1$, $v_A = 2$, $v_B = 1$, $v_C = 1$ et $v_D = 1$) dans des états excités de torsion et de vibration. Leur identification a pu se faire avec certitude bien que presque toutes les raies trouvées se présentent sous l'aspect d'un triplet qui n'est pas nécessairement symétrique et dont l'éclatement est souvent grand (jusqu'à 80MHz, voir annexe III). L'usage de la double résonance s'est ici encore avéré indispensable et il semble bien que ce soit la méthode de choix pour de telles études (⁷⁰), (⁷¹).

Il est possible de calculer les constantes de rotation des spectres $v_A = 1$, $v_A = 2$ et $v_B = 1$ dans l'approximation du rotateur rigide (après avoir fait bien entendu la correction de rotation interne), mais l'éclatement des raies est trop grand pour que chacun de ces spectres soit attribué à un état fondamental de torsion et à un état excité de vibration. Les spectres $v_C = 1$ et $v_D = 1$ n'obéissent pas au modèle du rotateur rigide ; nous avons essayé de les identifier à l'aide de la méthode décrite en A.III.3 aux deux états excités de torsion $v_1 v_2 = 01$ et 10 mais sans succès.

Ces anomalies pourraient s'expliquer par une interaction de Coriolis. Si les vibrations de torsion sont assimilables à des vibrations normales (cas d'un potentiel élevé) l'hamiltonien de rotation-vibration s'écrit avec une approximation assez bonne (²³) :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{g=x,y,z} \left(\frac{P_g^2}{I_g} - 2p_g \frac{P_g}{I_g} \right) + H_v \quad (\text{éq. 39})$$

H_v est l'hamiltonien de vibration, les p_g représentent les composantes du moment cinétique de vibration suivant les trois axes $g = x, y, z$ mobiles. Les autres notations ont été définies précédemment. On peut essayer de prendre les produits $\phi_R \phi_V$ comme fonctions de base pour construire la matrice de l'hamiltonien H . Les ϕ_R sont les fonctions propres de l'hamiltonien de rotation de la toupie symétrique rigide, elles

ne sont évidemment fonctions que des coordonnées de rotation R. Quant aux ϕ_v elles sont solutions de l'équation :

$$H_v \phi_v = E_v \phi_v$$

Si l'on traite ensuite les termes de couplage $p_g P_g$ par un calcul de perturbation la contribution du premier ordre est nulle (²⁶). En effet comme p_g est imaginaire pur :

$$\langle v | p_g | v \rangle^* = -\langle v | p_g | v \rangle = \langle v | p_g | v \rangle = 0$$

L'effet du deuxième ordre est en général très faible. Mais si deux niveaux de vibration v et v' sont voisins il risque de devenir important.

Dans le cas particulier du diméthylallène une étude infra-rouge (⁷²) confirmée par des mesures d'intensité micro-onde montre que les états excités B (vibration de balancement : wagging ou de rotation plane : rocking (⁷³)) et C (torsion 01 ou 10) sont très voisins. Des considérations de symétrie permettent, sans calculs, de prévoir si ces modes de vibration peuvent effectivement interagir. La molécule de diméthylallène possède trente trois modes normaux de vibration qui se décomposent suivant les types de symétrie du groupe C_{2v} :

$$\Gamma = 11A_1 + 5A_2 + 9B_1 + 8B_2$$

Les deux vibrations de torsion appartiennent aux représentations A_2 et B_2 , la vibration de balancement à B_2 et celle de rotation plane à B_1 .

Les moments cinétiques de vibration se transforment lors des opérations de symétrie comme les rotations R_x, R_y, R_z (²⁶), (⁷⁴). Donc les éléments de matrice :

$$\langle v | p_g | v' \rangle$$

seront différents de zéro compte-tenu de la table de caractères de C_{2v} (tableau XII) et de la table de multiplication (tableau XIII) pour :

$g = x$	$v =$ torsion de type A_2	$v' =$ rotation plane
$g = y$	$v =$ torsion de type A_2	$v' =$ balancement
$g = z$	$v =$ torsion de type B_2	$v' =$ rotation plane
	$v =$ balancement	$v' =$ rotation plane

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(zx)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	R_y
B_2	1	-1	-1	1	R_x

Tableau XII

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Tableau XIII

Il existe donc une interaction de Coriolis du deuxième ordre entre au moins un niveau de torsion et au moins un niveau de vibration (rotation plane ou -et- balancement). C'est de toute évidence cette interaction qui perturbe les spectres de rotation des états excités dont nous avons tenté l'analyse.

L'étude quantitative d'une telle interaction est en principe possible, cependant elle nécessite des calculs d'une complexité formidable et sa solution ne saurait être envisagée sans un ordinateur très puissant.

CONCLUSION

L'essentiel de ce travail est consacré à l'interprétation du spectre microonde du diméthylallène.

Lorsque nous avons entrepris cette étude nous avions en vue de préciser le rôle joué par les substituants sur les propriétés moléculaires en comparant les paramètres structuraux (structure géométrique, moment dipolaire, barrière de potentiel, etc...) de molécules voisines. Or le diméthylallène complète la série exceptionnellement importante et bien connue des dérivés mono et diméthylés de l'éthylène, du cétène et de l'allène.

Après avoir montré comment l'utilisation de la théorie des groupes simplifie considérablement le calcul et l'interprétation d'un spectre de rotation perturbé par la rotation interne nous extrayons du spectre microonde du diméthylallène, sa structure, son moment dipolaire et la barrière de potentiel s'opposant à la rotation des méthyles. Nous comparons ensuite ces paramètres structuraux à ceux de molécules similaires, ce qui nous permet de constater que la barrière de potentiel est une propriété locale dépendant essentiellement de l'entourage immédiat des groupements mobiles et que, pour les molécules de ce type, la loi d'additivité des moments dipolaires n'est pas vérifiée. Cette dernière remarque invite à choisir cette série comme test pour la mise au point du calcul du moment dipolaire par des méthodes d'orbitales moléculaires.

Chemin faisant, nous avons mis en évidence un certain nombre de faits originaux et remarquables.

Nous avons observé pour la première fois une interaction de Coriolis du deuxième ordre entre les niveaux de torsion 01 ou 10 et les niveaux de vibration balancement ou rotation place des méthyles. Cette interaction perturbe considérablement les spectres de rotation de ces niveaux de torsion et de vibration qui sont quasi dégénérés. La spectroscopie de double résonance microonde-microonde se confirme être une alliée très précieuse, voire indispensable, pour l'attribution des raies de spectres aussi compliqués. Il serait intéressant de poursuivre ce travail par la détermination des constantes de couplage de Coriolis à l'aide d'un

ordinateur puissant.

Lors de l'analyse de la structure fine de rotation interne nous avons établi que l'expression de l'énergie limitée aux termes du deuxième ordre est insuffisante pour calculer avec précision la barrière de potentiel. Nous avons proposé à cet effet une formule qui prend en compte les termes du quatrième ordre et certains termes du sixième ordre. La représentation des faits expérimentaux est alors excellente.

Nous avons expliqué le comportement en apparence surprenant des transitions entre les doublets $K_{44} \rightarrow 54$. Un éclatement de ce type n'avait jamais été rapporté dans la littérature : du fait de la quasi-dégénérescence des niveaux 4_{40} et 4_{41} l'influence de la rotation interne devient très grande et modifie complètement l'allure du spectre. Cette interprétation a été vérifiée numériquement et la méthode de calcul que nous avons développée nous a permis d'obtenir de manière indépendante le moment dipolaire et la barrière de potentiel avec une précision satisfaisante. Nous considérons ce résultat comme ouvrant la voie à une méthode de détermination des barrières élevées plus simple que celles actuellement utilisées ; il est en effet souvent plus facile d'observer un tel éclatement que de chercher à interpréter des transitions de J élevé ou appartenant à des états excités de torsion. Son exploitation numérique est également beaucoup plus simple et peut être menée avec des moyens de calcul modestes.

En conclusion notre travail peut illustrer la situation actuelle de la spectroscopie microonde : l'interprétation d'un spectre est une entreprise qui demeure difficile car il n'existe pas de méthode générale et elles nécessitent toutes des calculs complexes. Mais si les résultats sont obtenus avec peine, leur intérêt est fondamental pour les physico-chimistes.

ANNEXE I

LES FAMILLES DE RAIES

La notion de famille de raies est très importante car elle simplifie considérablement l'analyse des spectres de rotation des toupies asymétriques (⁵⁶), (⁷⁵), notamment lorsqu'il est nécessaire d'interpréter des transitions de J élevé (pour des études de rotation interne, de distorsion centrifuge, etc...) ou lorsque les effets de distorsion centrifuge sont importants. Définissons ce que nous entendons par famille de raies et précisons comment elle peut aider à l'exploitation d'un spectre.

Les transitions de rotation sont repérées par les lettres P, Q ou R correspondant respectivement aux règles de sélection $\Delta J = -1, 0$ ou $+1$. On note en indice supérieur la composante du moment dipolaire qui permet ces transitions soit a, b ou c. On indique également en indice inférieur les valeurs de ΔK_- et ΔK_+ . Par exemple, les transitions de type μ_b , entre deux niveaux $J_{K_-K_+} \rightarrow J(K_-+1, K_++1)$ se notent $b_{Q-1,1}$. De même, les transitions de type μ_a , entre deux niveaux $J_{K_-K_+} \rightarrow (J+1)_{K_-, (K_++1)}$ se notent a_{R01} .

Les seules transitions $\Delta J = 0$ intenses dans le cas du diméthylallène sont du type $a_{Q0,-1}$; nous nous limiterons à leur étude, bien que la notion de famille de raies soit tout à fait générale. Ces transitions ont lieu entre deux niveaux d'un même doublet K (ce sont les différences entre les valeurs propres des matrices E^+ et E^- ou O^+ et O^- pour un K donné), elles n'existent donc que lorsque la dégénérescence K du rotateur symétrique est levée.

Pour de petites asymétries, un calcul de perturbation utilisant comme base les fonctions du rotateur symétrique montre que l'éclatement K apparaît d'abord au K^{ième} ordre. La fréquence d'une transition peut alors s'écrire (⁶), (²³) :

$$\nu(a_{Q0,-1}) = \left[A - \frac{B+C}{2} \right] \frac{(-b_p)^K (J+K)!}{8^{K-1} (J-K)! [(K-1)!]^2} \quad (\text{éq. 1})$$

avec $K = K_-$

b_p est le paramètre d'asymétrie de WANG dont l'usage est commode pour des toupies asymétriques allongées :

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C}$$

En général, on représente graphiquement la fréquence ν en fonction de J à K constant. On obtient ainsi un réseau de courbes correspondant aux différentes valeurs de $K = K_0$ (figure). L'équation approchée de ces courbes est donnée par l'équation 1. Par exemple, pour $K = 1$, on a :

$$\nu(K = 1) = \frac{B - C}{2} J(J + 1) \quad (\text{éq. 2})$$

L'intérêt de la classification des transitions en familles réside dans le fait que non seulement les fréquences d'une famille donnée (complètement définie par K pour un type de transitions donné) sont fonctions "continues" de J , mais aussi les intensités et les quantités :

$$\Delta_{J\tau}^{J\tau'} \langle P_g^2 \rangle = \langle P_g^2 \rangle_{J\tau'} - \langle P_g^2 \rangle_{J\tau} \quad (\text{éq. 3})$$

avec $g = a, b, c$

Or la distorsion centrifuge, l'effet quadrupolaire et la rotation interne sont au premier ordre des fonctions linéaires de ces quantités (éq. 3). Donc, la correction de distorsion centrifuge et les éclatements d'effet quadrupolaire et de rotation interne sont également fonctions "continues" de J pour une famille donnée. Nous avons effectivement pu prévoir de proche en proche la position de raies de J élevé en extrapolant tout simplement les courbes représentatives des deux fonctions :

$$\begin{aligned} \delta\nu \text{ (distorsion centrifuge)} &= \nu_{\text{mesuré}} - \nu_{\text{rigide}} = f(J) \\ \Delta\nu \text{ (rotation interne)} &= \nu_{A_1 A_1} - \nu_{A_1 E + E A_1} = f(J) \end{aligned}$$

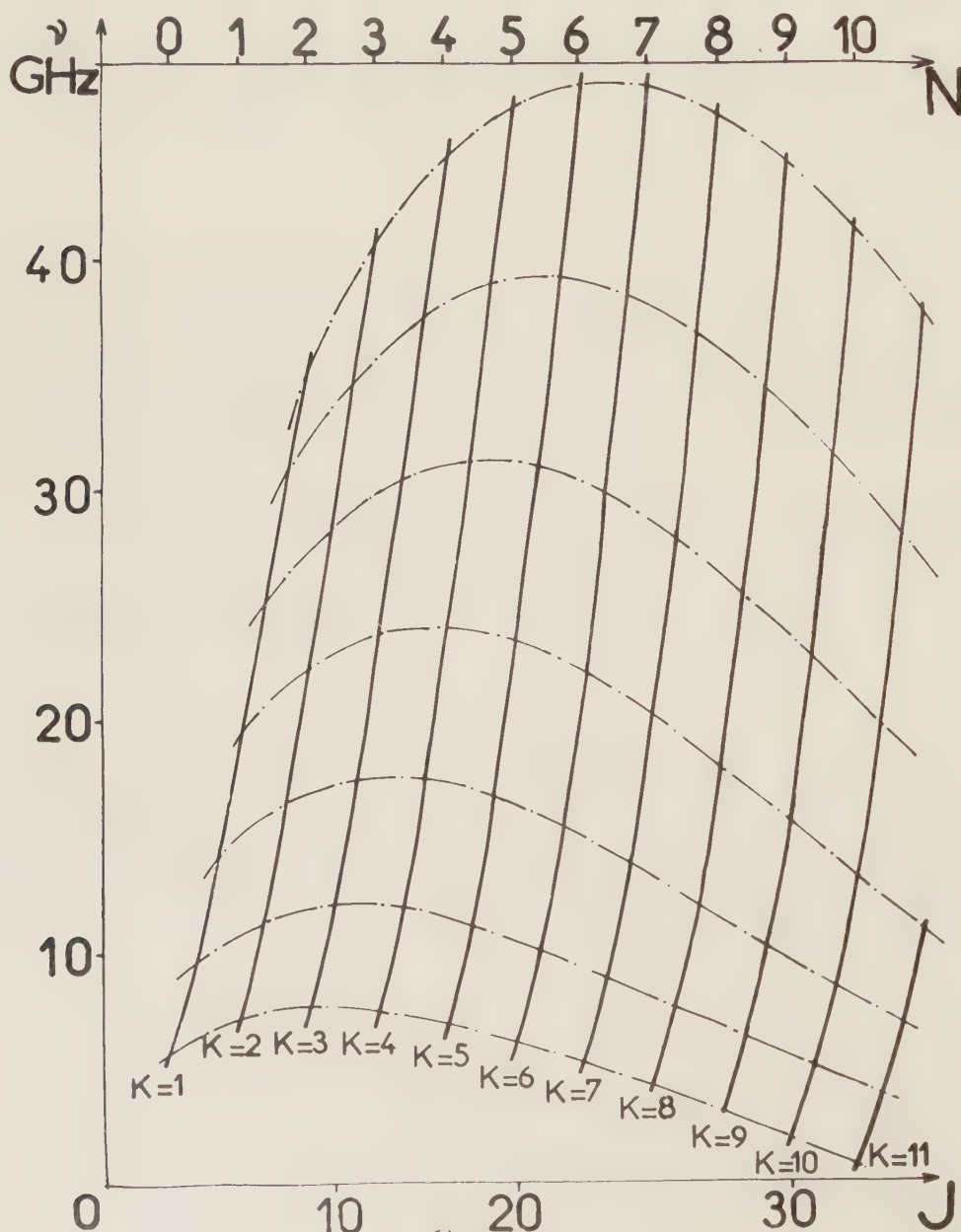
En fait, les courbes $\nu = f(J)$ à K constant ne sont pas commodément exploitables car elles couvrent une gamme de fréquences très importante et elles sont donc difficiles à "suivre expérimentalement". L'examen de la figure montre immédiatement qu'il est possible de généraliser la notion de famille en faisant le changement de variables :

$$\begin{aligned} J &= J_0 + 3N \\ K &= K_0 + N \end{aligned} \quad \text{avec } N = 0, 1, 2 \dots$$

On obtient ainsi un nouveau réseau de courbes représentatif de la

fonction $\nu = f(N)$, chaque courbe étant caractérisée par le couple de valeurs initiales (J_0, K_0) (traits mixtes sur la figure). Ces nouvelles familles possèdent les mêmes propriétés de "continuité" que les anciennes familles et elles présentent en outre l'avantage de se limiter à une gamme de fréquence peu étendue. Elles ont été largement utilisées pour l'analyse du spectre.

En conclusion, il est possible de classer les transitions de rotation d'une toupie asymétrique en un certain nombre de familles, ce qui permet d'interpréter de proche en proche les raies de J élevé d'une même famille par simple extrapolation graphique.



ANNEXE II

REGLES DE SELECTION ET INTENSITES DES TRANSITIONS
CONNECTANT DES DOUBLETS K PERTURBES

Quand on applique la méthode des perturbations, on est amené à distinguer plusieurs cas suivant l'importance relative de l'opérateur de perturbation H_1 par rapport aux différences d'énergie entre les états non perturbés.

En particulier, lorsque deux niveaux d'énergie E_{0a} et E_{0b} sont quasi dégénérés, les corrections du premier ordre sont données par les valeurs propres d'une matrice 2×2 qui s'écrit :

$$H = \begin{bmatrix} \langle \psi_{0a} | H_1 | \psi_{0a} \rangle + E_{0a} & \langle \psi_{0a} | H_1 | \psi_{0b} \rangle \\ \langle \psi_{0b} | H_1 | \psi_{0a} \rangle & \langle \psi_{0b} | H_1 | \psi_{0b} \rangle + E_{0b} \end{bmatrix}$$

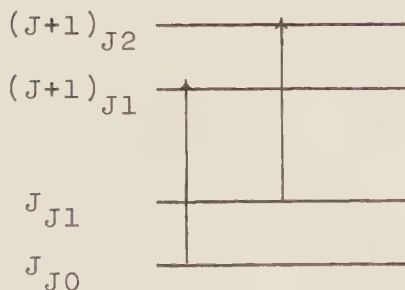
ψ_{0a} et ψ_{0b} étant les fonctions d'onde des niveaux non perturbés.

Les nouvelles fonctions propres s'expriment à partir de ψ_{0a} et ψ_{0b} et des vecteurs propres de la matrice H : (c, s) et $(-s, c)$:

$$\psi^+ = c \psi_{0a} + s \psi_{0b}$$

$$\psi^- = -s \psi_{0a} + c \psi_{0b}$$

Cette situation se présente notamment dans le cas d'un rotateur faiblement asymétrique "allongé" pour lequel les niveaux J_{J0} et J_{J1} sont très proches. Les transitions de type $\mu_a J_{J0} \rightarrow (J+1)_{J1}$ et $J_{J1} \rightarrow (J+1)_{J2}$ sont dédoublées du fait de l'asymétrie.



L'intensité des raies est proportionnelle à :

$$\langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_f \rangle$$

ψ_i est la fonction d'onde du niveau initial, ψ_f celle du niveau final et $\hat{\mu}$ est l'opérateur du moment dipolaire électrique.

En l'absence de perturbation, et pour des transitions de type μ_a , l'intensité des raies est donc proportionnelle à :

$$\langle J_{J0} | \hat{\mu} | (J+1)_{J1} \rangle = I_0$$

$$\langle J_{J0} | \hat{\mu} | (J+1)_{J2} \rangle = 0$$

$$\langle J_{J1} | \hat{\mu} | (J+1)_{J1} \rangle = 0$$

$$\langle J_{J1} | \hat{\mu} | (J+1)_{J2} \rangle = I_0$$

Les éléments de matrice correspondant aux deux transitions permises ont des valeurs pratiquement identiques du fait de la quasi dégénérescence des niveaux.

Lorsque l'on tient compte du terme de rotation interne H_1 , l'intensité des transitions modifiées par la perturbation est proportionnelle à :

$$\begin{aligned}
 + \rightarrow - \quad & \langle \psi^+(J) | \hat{\mu} | \psi^+(J+1) \rangle = \\
 & \langle C_J \psi \left[\begin{smallmatrix} J \\ J_0 \end{smallmatrix} \right] + s_J \psi \left[\begin{smallmatrix} J \\ J_1 \end{smallmatrix} \right] | \hat{\mu} | C_{J+1} \psi \left[\begin{smallmatrix} (J+1) \\ J_1 \end{smallmatrix} \right] + s_{J+1} \psi \left[\begin{smallmatrix} (J+1) \\ J_2 \end{smallmatrix} \right] \rangle \\
 & = (C_J C_{J+1} + s_J s_{J+1}) I_0
 \end{aligned}$$

On obtient de même pour les autres transitions :

$$- \rightarrow - \quad (C_J C_{J+1} + s_J s_{J+1}) I_0$$

$$+ \rightarrow - \quad (s_J C_{J+1} - C_J s_{J+1}) I_0$$

$$- \rightarrow + \quad (C_J s_{J+1} - s_J C_{J+1}) I_0$$

Trois cas doivent alors être distingués :

$$1^\circ) \quad H_1 \ll \begin{cases} E_{J_{J1}} - E_{J_{J0}} \\ E_{(J+1)_{J2}} - E_{(J+1)_{J1}} \end{cases}$$

On a alors $C_J \approx C_{J+1} \approx 1$ et $s_J \approx s_{J+1} \approx 0$

Deux transitions seulement sont permises ($+ \rightarrow +$ et $- \rightarrow -$) et elles sont identiques aux transitions permises en l'absence de perturbation. C'est le cas par exemple des transitions $2_{20} \rightarrow 3_{21}$ et $2_{21} \rightarrow 3_{22}$ du diméthylallène.

$$2^\circ) \quad H_1 \gg \begin{cases} E_{J_{J1}} - E_{J_{J0}} \\ E_{(J+1)_{J2}} - E_{(J+1)_{J1}} \end{cases}$$

On a alors $C_J \approx s_J$ et $C_{J+1} \approx s_{J+1}$

Ici encore, les transitions $- \rightarrow +$ et $+ \rightarrow -$ restent interdites, quant aux transitions permises leur intensité est toujours proportionnelle à I_0 . C'est le cas par exemple des transitions $5_{50} \rightarrow 6_{51}$ et $5_{51} \rightarrow 6_{52}$ du diméthylallène.

$$3^\circ) \quad H_1 \sim E_{J_{J1}} - E_{J_{J0}} \quad \text{ou} \quad E_{(J+1)_{J1}} - E_{(J+1)_{J2}}$$

Ici, les quatre transitions sont permises.

Dans le cas des transitions $4_4 \rightarrow 5_4$ du diméthylallène, les intensités de $+ \rightarrow +$ et $- \rightarrow -$ sont 85 % de I_0 , les intensités de $+ \rightarrow -$ et $- \rightarrow +$ 15 % de I_0 pour le type de symétrie A_1E . Pour le type EE , les proportions sont 80 % et 20 % respectivement.

ANNEXE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES ETATS EXCITES

Tableau I : Constantes de rotation et barrière de potentiel

	Etat excité A $v=1$	Etat excité A $v=2$	Etat excité B $v=1$	Etat fondamental
A [M_H^Z]	8270,69	8276,53	8250,94	8264,075
B [M_H^Z]	3618,323	3622,405	3613,671	3614,154
C [M_H^Z]	2643,831	2648,228	2638,385	2639,494
V_3 [cal/mole]	1400,	1200	1100	2025

Tableau II : transitions a_R de l'état excité A $v = 1$.

Transition $JK_{-}K_{+} \rightarrow J'K'_{-}K'_{+}$	Fréquence mesurée [MH _z]	Fréquence mesurée moins fréquence calculée ^{a)} [MH _z]
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$	13 498,73	- 0,07
$1_{11} \rightarrow 2_{12}$	11 549,84	0,02
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	12 386,68	0,03
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	18 253,20	0,06
$2_{20} \rightarrow 3_{21}$	19 319,30	- 0,49
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	20 155,19	0,00
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	17 244,00	- 0,01
$2_{21} \rightarrow 3_{22}$	18 786,23	- 0,23
$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	23 810,90	0,06
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	22 857,41	0,02
$3_{22} \rightarrow 4_{23}$	24 940,79	- 0,23
$4_{04} \rightarrow 5_{05}$	29 125,49	- 0,02
$4_{31} \rightarrow 5_{32}$	31 915,04	1,52
$4_{23} \rightarrow 5_{24}$	31 005,23	- 0,17
$4_{14} \rightarrow 5_{15}$	28 386,11	0,01
$5_{15} \rightarrow 6_{16}$	33 838,49	- 0,02
$5_{05} \rightarrow 6_{06}$	34 329,62	- 0,04

a) Fréquence calculée dans l'approximation du rotateur rigide avec les constantes de rotation du tableau I.

Tableau III : transitions $^a Q$ de l'état excité A $v = 1$

Transition $JK_{K_+} \rightarrow J'K'_K$	Fréquence me- surée a) MH_z	Fréquence cal- culée b) MH_z	Eclatement de rotation interne mesurée c) MH_z
$9_{2,8} \rightarrow 9_{2,7}$	{ 22 341,71 22 343,57 22 345,47	22 345,05	3,76
$10_{2,9} \rightarrow 10_{2,8}$	{ 28 501,71 28 503,87 28 506,08	28 506,26	4,37
$11_{3,9} \rightarrow 11_{3,8}$	{ 17 564,23 17 566,20 17 568,17	17 567,33	3,94
$14_{4,11} \rightarrow 14_{4,10}$	{ 17 525,60 17 528,02 17 530,49	17 528,70	4,88
$16_{4,13} \rightarrow 16_{4,12}$	{ 31 344,66 31 348,16 31 351,68	31 351,84	7,02
$17_{5,13} \rightarrow 17_{5,12}$	{ 16 722,28 16 725,13 16 727,95	16 724,01	5,67
$18_{5,14} \rightarrow 18_{5,13}$	{ 23 438,77 23 442,32 23 445,78	23 441,89	7,01

a) Transitions données dans l'ordre $A_1E+E A_1$, $E E$, A_1A_1

b) Fréquence calculée dans l'approximation du rotateur rigide avec les constantes de rotation du tableau I

c) Eclatement : $\nu_{A_1A_1} - \nu_{A_1E+E A_1}$

TABLEAU IV : transitions de l'état excité $A \ v = 2$

Transition	Fréquence mesurée a) MH_z	Fréquence calculée b) MH_z	Eclatement de rotation interne mesurée c) MH_z
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	17 262,87	17 270,01	0,74
	17 270,26		
	17 270,62		
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	22 891,90	22 892,15	0,90
	22 892,37		
	22 892,80		
$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	23 845,89	23 845,73	1,07
	23 846,45		
	23 846,96		
$4_{14} \rightarrow 5_{15}$	28 429,35	28 429,67	0,91
	28 429,84		
	28 430,26		
$4_{23} \rightarrow 5_{24}$	31 047,75	31 048,12	2,78
	31 049,15		
	31 050,53		
$4_{13} \rightarrow 5_{14}$	33 052,89	33 890,93	1,01
	33 053,41		
	33 053,89		
$5_{05} \rightarrow 6_{06}$	d)	34 382,33	1,12
	34 382,36		
	34 382,92		
$5_{15} \rightarrow 6_{16}$	33 890,46	33 890,92	0,91
	33 890,98		
	33 891,37		

a) Transitions données dans l'ordre $A_1E + E A_1, EE, A_1A_1$

b) Fréquence calculée dans l'approximation du rotateur rigide avec les constantes de rotation du tableau I

c) Eclatement = $\nu_{A_1A_1} - \nu_{A_1E} + E A_1$

d) Cachée par une autre raie

TABLEAU V : transitions de l'état excité $B v = 1$

Transition $JK_{-}K_{+} \rightarrow J'K'_{-}K'_{+}$	Fréquence me- surée a) [MHz]	Fréquence cal- culée b) [MHz]	Eclatement de rotation interne mesuré c) [MHz]
$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	12 365,69	12 365,85	0,75
	12 366,03		
	12 366,44		
$1_{10} \rightarrow 2_{11}$	13 478,95	13 479,40	1,38
	13 479,64		
	13 480,33		
$2_{12} \rightarrow 3_{13}$	17 212,02	17 212,19	0,60
	17 212,31		
	17 212,62		
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	18 220,37	18 220,59	0,94
	18 220,80		
	18 221,31		
$2_{11} \rightarrow 3_{12}$	20 124,99	20 125,64	1,99
	20 126,00		
	20 126,98		
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	22 814,19	22 814,44	0,74
	22 814,56		
	22 814,93		
$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	23 765,62	23 765,79	0,89
	23 766,02		
	23 766,51		
$4_{14} \rightarrow 5_{15}$	28 331,52	28 331,82	0,81
	28 331,91		
	28 332,33		
$4_{04} \rightarrow 5_{05}$	29 067,95	29 068,17	0,80
	29 068,33		
	29 068,75		

TABLEAU V : (suite)

$4_{23} \rightarrow 5_{24}$	{	30 952,59	30 953,56	2,12
		30 953,61		
		30 954,71		
$4_{13} \rightarrow 5_{14}$	{	32 957,68	32 958,71	2,89
		32 959,12		
		32 960,57		
$5_{05} \rightarrow 6_{06}$	{	34 260,62	34 260,81	0,70
		34 260,97		
		34 261,32		
$9_{2,8} \rightarrow 9_{2,7}$	{	22 378,88	22 384,20	12,89
		22 385,35		
		22 391,77		
$10_{2,9} \rightarrow 10_{2,8}$	{	28 537,15	28 543,91	15,26
		28 544,75		
		28 552,41		
$17_{5,13} \rightarrow 17_{5,12}$	{	16 863,49	16 868,54	20,14
		16 873,55		
		16 883,62		
$18_{5,14} \rightarrow 18_{5,13}$	{	23 606,27	23 613,27	24,86
		23 618,73		
		23 631,13		
$19_{5,15} \rightarrow 19_{5,14}$	{	31 251,61	31 261,50	29,10
		31 266,21		
		31 280,72		

a) Transitions données dans l'ordre $A_1E + E A_1, E E, A_1A_1$

b) Fréquence calculée dans l'approximation du rotateur rigide avec les constantes de rotation du tableau I

c) Eclatement : $\nu_{A_1A_1} - \nu_{A_1E + E A_1}$

TABLEAU VI : *transitions de l'état excité C en MHz*

$1_{11} \rightarrow 2_{12}$ $2_{12} \rightarrow 3_{13}$	11 578,08 11 578,42 11 578,78 17 310,33 17 311,34 17 312,37	$1_{01} \rightarrow 2_{02}$ $2_{02} \rightarrow 3_{03}$	12 420,09 12 420,32 12 420,56 18 356,75 18 357,82 18 358,79	 $2_{11} \rightarrow 3_{12}$ 	 20 081,40 20 083,13 20 084,86
$3_{13} \rightarrow 4_{14}$	22 991,35 22 993,87 22 996,54	$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	24 022,65 24 024,82 24 027,02	 $3_{12} \rightarrow 4_{13}$ 	 26 543,35 26 546,10 26 548,66
$4_{14} \rightarrow 5_{15}$	28 646,04 28 653,77 28 662,08	$4_{04} \rightarrow 5_{05}$	29 454,69 29 458,52 29 462,35		
$5_{15} \rightarrow 6_{16}$	34 216,10 34 217,46 34 218,83	$5_{05} \rightarrow 6_{06}$	34 767,70 34 773,50 34 779,42		

TABLERAU VII : *transitions de l'état excité D en MHz*

$1_{01} \rightarrow 2_{02}$	{	12 361,18		
		12 361,67		
		12 362,12		
$2_{02} \rightarrow 3_{03}$	{	18 181,01		
		18 181,84		
		18 182,58		
$3_{03} \rightarrow 4_{04}$	{	23 680,66		
		23 681,59	$3_{12} \rightarrow 4_{13}$	{
		23 682,51		26 754,96
$4_{04} \rightarrow 5_{05}$	{	28 957,66		26 755,55
		28 958,59		26 756,13
		28 959,57	$4_{13} \rightarrow 5_{14}$	{
				33 040,09
				33 041,72
				33 043,46

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.L. ELLIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL, G.A. MORRISON, Conformational Analysis (John Wiley & Sons, New York, 1965)
- (2) S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation, (Academic Press, New York, 1954)
- (3) E.B. WILSON Jr, Advances in Chemical Physics 2, (1959), 367
- (4) A. DREIZLER, Fortschritte der Chemischen Forschung, 10 (1968), 59
- (5) J.E. WOLLRAB, Rotational Spectra and Molecular Structure, (Academic Press, New York, 1967)
- (6) W. GORDY, R.L. COOK, Microwave Molecular Spectra, (Techniques of Organic Chemistry, Volume IX, Part. II, John Wiley & Sons, New York, 1970)
- (7) L.G. SMITH, J. Chem. Phys., 17, (1949), 139
- (8) H.D. RUDOLPH, Ann. Rev. of Phys. Chem., 21, (1970), 73
- (9) C.R. QUADE, C.C. LIN, J. Chem. Phys., 38, (1963), 540
- (10) A. BAUDER, E. MATHIER, R. MEYER, M. RIBEAUD, Hs.H. GUNTARD, Mol. Phys., 15, (1968), 597
- (11) J.D. SWALEN, C.C. COSTAIN, J. Chem. Phys., 31, (1959), 1562
- (12) D.R. TAYLOR, Chem. Rev., 67, (1967), 317
- (13) J. DEMAISON; G. ROUSSY, C.R. Acad. Sci., 269B, (1969) 1245
- (14) J. DEMAISON, G. ROUSSY, A. BOUCHY, Colloque sur la Spectroscopie Moléculaire à Haute Résolution, Communication B5, Dijon (1971)
- (15) V.W. LAURIE, J. Chem. Phys., 34, (1961), 1516
L.H. SCHARPEN, V.W. LAURIE, J. Chem. Phys., 39, (1963), 1732
- (16) H. DREIZLER, H.D. RUDOLPH, Communication à la Société

Allemande de Physique, section de Physique des Hautes
Fréquences, Freudenberg (1967)

- (17) M. BORN, J.R. OPPENHEIMER, Ann. Phys., 84, (1927), 457
- (18) B. KIRTMAN, J. Chem. Phys., 37, (1962), 2516
- (19) C.R. QUADE, J. Chem. Phys., 44, (1966), 2512
- (20) H. DREIZLER, A.M. MIRRI, Z. Naturforsch., 23a, (1968), 1313
- (21) C. VAN WINTER, Physica, 20, (1954), 274
- (22) C.H. TOWNES, A.L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, (Mc Graw Hill, New York, 1955)
- (23) H.C. ALLEN, P.C. CROSS, Molecular Vib-Rotors, (Wiley New York, 1963)
- (24) J.P. SERRE, Représentation Linéaire des Groupes Finis, (Hermann, Paris, 1967)
- (25) L. LANDAU, E. LIFCHITZ, Mécanique Quantique, (Mir, Moscou 1966)
- (26) E.B. WILSON JR., J.C. DECIUS, P.C. CROSS, Molecular Vibrations, (Mc Graw Hill, New York, 1965)
- (27) H. MARGENAU, G.M. MURPHEY, The Mathematics of Physics and Chemistry, Chap.2.17 (D. Van Nostrand, New York, 1956)
- (28) C.C. LIN, J.D. SWALEN, Rev. Mod. Phys., 31, (1959), 841
- (29) R.J. MYERS, E.B. WILSON JR., J. Chem. Phys., 33, (1960) 186
- (30) H. DREIZLER, Z. Naturforsch., 16a, (1961), 1354
- (31) R.C. WOODS, J. Mol. Spectry, 22, (1967), 49
- (32) G. ROUSSY, J. DEMAISON, J. Chim. Phys., 67, (1970), 2078
- (33) D.R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys., 31, (1959), 91
- (34) L. PIERCE, J. Chem. Phys., 34, (1961), 498
- (35) J.R. HOYLAND, J. Chem. Phys., 49, (1968), 1908
- (36) E.C. TUAZON, W.G. FATELEY, J. Chem. Phys., 54, (1971), 4450

- (37) H. DREIZLER, H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch, 17a, (1962) 712
- (38) E.C. KEMBLE, Fundamental Principles of Quantum Mechanics (Mc Graw Hill, New York, 1937)
- (39) D. STELMAN, J. Chem. Phys., 41, (1964), 2111
- (40) M. HAYASHI, L. PIERCE, Tables for the Internal Rotation Problem, Department of Chemistry, Notre Dame University, Notre Dame, Ind., (1961)
- (41) H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch., 21a, (1966), 694
- (42) A. BAUDER, Colloque sur la spectroscopie Moleculaire à Haute Résolution, Conférence B, Dijon (1971)
- (43) E. HIROTA, C. MATSUMURA, Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, (1967), 1124
- (44) A. TRINKAUS, H. DREIZLER, H.D. RUDOLPH, Z. Naturforsch., 23a, (1968), 2123
- (45) G. ROUSSY, Thèse, Nancy (1970)
- (46) H.D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys., 9, (1961), 401
- (47) H.D. RUDOLPH, H. SEILER, Z. Naturforsch., 20a, (1965) 1682
- (48) H.J. TOBLER, A. BAUDER, Hs. H. GUNTARD, J. Sci. Instr., 42, (1965), 236
- (49) H.J. TOBLER, H.U. WENGER, A. BAUDER, Hs. H. GUNTARD, J. Sci. Instr., 42, (1965), 248
- (50) J.P. SARTEAUX, G. ROUSSY, J. DEMAISON, Onde Electrique, 51, (1971), 874
- (51) J. DEMAISON, G. ROUSSY, J.L. RIVAIL, J.P. SARTEAUX, J. Chim. Phys., 67, (1970), 899
- (52) G. ROUSSY, J. GOULON, J. DEMAISON, Onde Electrique, 50, (1970), 340
- (53) J.P. SARTEAUX, G. ROUSSY, J. DEMAISON, Toute l'Electronique, 338, (1969), 371
- (54) A.G. MAKI, R.A. TOTH, J. Mol. Spectry, 17, (1965), 136

- (55) G. ROUSSY, J. DEMAISON, J. Chim. Phys., 64, (1967), 1801
- (56) G. JOURNEL, Thèse, Lille (1969)
- (57) J.K.G. WATSON, J. Chem. Phys., 46, (1967), 1935
- (58) Y.V. LINNIK, Méthode des moindres carrés (Dunod, Paris, 1963)
- (59) J.S. MUENTER, J. Chem. Phys., 48, (1968), 4544
- (60) S. GOLDEN, E.B. WILSON JR., J. Chem. Phys., 16, (1948); 669
- (61) D.R. LIDE, D.E. MANN, J. Chem. Phys., 27, (1957), 868
E. HIROTA, Y. MORINO, J. Chem. Phys., 45, (1966), 2326
- (62) D.R. LIDE, D.E. MANN, J. Chem. Phys., 27, (1957), 874
- (63) J. BARRIOL, Les moments dipolaires (Gauthier - Villars, Paris, 1957)
- (64) D. RINALDI, J.L. RIVAIL, J. BARRIOL, Theoret. Chim. Acta, 22, (1971), 291
- (65) H. DREIZLER, H. G. SCHIRDEWAHN, B. STARCK, Z. Naturforsch, 18a, (1963), 670
- (66) R.A. BEAUDET, J. Chem. Phys., 40, (1964), 2705
- (67) G. GRANER, C. THOMAS, J. Chem. Phys., 49, (1968), 4160
- (68) B. BAK, J.J. CHRISTIANSEN, K. KUNSTMANN, L. NYGAARD, J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys., 45, (1966), 883
- (69) B. STARCK, Molecular Constants from Microwave Spectroscopy (Landolt-Börnstein Tables, Group II, vol.4, Springer, Berlin, 1967)
- (70) G. ROUSSY, J. DEMAISON, Y. BOTSKOR, H.D. RUDOLPH, J. Mol. Spectry, 38, (1971), 535
- (71) G. ROUSSY, J. DEMAISON, J. BARRIOL, Spectrochim. Acta, sous presse
- (72) L.F. SVERDLOV, M.G. BORTSOV, N.V. TARASOVA, Optika i Spektr., 5, (1958), 354

- (73) J. BARRIOL, J.L. RIVAIL, Spectroscopies de la Molécule
(P.U.F., Paris, 1970)
- (74) H.A. JAHN, Phys. Rev., 56, (1939), 680
- (75) J. BELLET, Thèse, Lille (1965)

NOM DE L'ETUDIANT : DEMAISON Jean

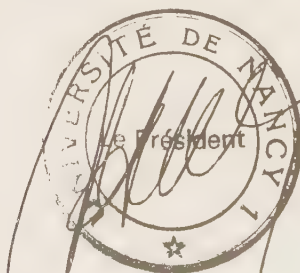
Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 17 Février 1972

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HELLUY

